

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFIA Y MINERALOGIA

LAS CLORITAS DE LAS CORDILLERAS BÉTICAS

FERNANDO NIETO GARCIA

Tesis Doctoral

UNIVERSIDAD DE GRANADA

1983

Tesis Doctoral dirigida por el Prof. Dr. D. Manuel Rodríguez Gallego, Catedrático de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Granada. Fue leída el 2 de julio de 1982 ante el tribunal formado por los profesores: Font Altaba, Barcelona; Rodríguez Gallego, Granada; Vera Torres, Granada; Aldaya Valverde, Granada y Linares Ruiz, C.S.I.C. Obtuvo la calificación de Sobresaliente cum laude.

*a mis padres
a Jesús e Isabel María*

*y a todos esos amigos que han soportado y compartido esta tesis,
y por ello es también un poco suya; y como no, muy especialmente a Nines.*

A Cabò y cumpliò Raynundo este Arbol con el ayuda y gracia de Dios , à quien alabò y bendixò , porque le hizo gracia en el principio , en el medio y en el fin de este Arbol ; y porque le havia sacado de gran trabajo : y pidió misericordia à Dios , si huviere sido negligente en alguna cosa en el tratado de este Arbol : y si errò en él en alguna cosa , no errò à sabiendas y à proposito , sino ignorantemente. Y suplica à el Sancto Padre y Señor Papa y à sus hermanos , que reciban este Libro de grado , y que lo corrijan si contiene en sí algun error ; y que lo aprueven y multipliquen : porque de esto se puede seguir gran bien , segun parece en su progreso.

De El árbol de la ciencia de Raimundo Lulio.

(reproducción de el ejemplar conservado en la Biblioteca General de la Universidad de Granada)

AGRADECIMIENTOS

El profesor D. Manuel Rodríguez Gallego me inició en el estudio de los filosilicatos, y su experiencia y consejo ha constituido un pilar fundamental para la elaboración de este estudio.

Florencio Aldaya me ha guiado eficazmente por el laberinto de los Mantos Alpujarrides. En este caso, no es un tópico decir que sin su ayuda hubiera sido imposible llevar a buen puerto este estudio.

Purificación Fenoll Hadj-Alf me ha resuelto innumerables problemas en el desarrollo de este trabajo y su ayuda ha sido tan diversa e importante que es imposible de enumerar aquí.

Con María Teresa Gómez Pugnaire he llevado a cabo la parte de este trabajo referente al Complejo Nevado-Filábride. A ella, pues, le debo todo lo que de bueno haya en el mismo y su aliento y compañerismo.

Daniel Martín Ramos me ha ayudado en todo momento y de las más diversas formas en el desarrollo de este trabajo. Buena parte de los resultados del mismo hubieran sido imposibles sin su amistad y ayuda.

Con Miguel Ortega Huertas y Eduardo Sebastián Pardo he llevado a cabo el estudio de las cloritas de las Depresiones Postorogénicas. Por su ayuda y apoyo ocupan un lugar muy especial en estos agradecimientos.

Mi "colega" José Rodríguez Gordillo me ha prestado una ayuda "total" en el "rollo" de las pipetas.

Asimismo, he de citar a todos mis compañeros del Dptº de Cristalografía y Mineralogía, que me han prestado las más diversas ayudas: Anselmo Acosta, Inmaculada Palomo, Gabriel Ruiz de Almodóvar, José Torres, Nicolás Velilla, Agustín Rueda y José Ortega, así como a Rafael Arana, Alfonso García Cervigón y Francisco López Aguayo, que para nosotros seguirán formando parte de este Departamento.

Las medidas de parámetros de difracción de Rayos X, las he realizado en el Centro Experimental del Zaidín y los análisis de microsonda electrónica en

el Instituto de Geología de Madrid. Mi más sincero agradecimiento a las personas que han hecho posible esta colaboración, en especial a los profesores José Linares, Francisco Huertas y José López Ruiz.

Jaime Palacín Sánchez ha castigado los rotrings y el papel vegetal, tratando de convertir en presentables mis papeles milimetrados, del más puro estilo impresionista. Vaya para él, pues, el agradecimiento de los lectores de esta tesis, por encima del mío propio.

Mi padre, mi hermano Jesús y Nines han quitado y puesto comas y han "limpiado, fijado y dado esplendor" a la gramática de esta memoria. De alguna forma han puesto su grano de arena en la tarea de hacerla más comprensible.

Finalmente, fuera de los muros del mundillo científico, ha habido muchas personas que han terminado sabiendo, unas más y otras menos, pero todos un poquito sobre las cloritas. Por haberlo soportado pacientemente y por su soplo de aire fresco, tan necesario como las ayudas de tipo científico, ellos, y especialmente Nines, la más cercana, han de cerrar este capítulo de agradecimientos.

ABREVIATURAS UTILIZADAS

Al ^{IV}	Aluminio de la capa tetraédrica
Al ^{VI}	Aluminio de la capa octaédrica
Al ^t	Aluminio total
AO	Agregado orientado
ATD	Análisis térmico diferencial
CT	Constante de tiempo
D	Densidad
d ₀₀₁	Espaciado basal de la clorita
F/FM	Relación Fe ²⁺ /Fe + Mg
Mosc.	Moscovita
M-P	Diferencia angular ($\Delta 2\theta$) entre las reflexiones (00, 10) de la moscovita y paragonita
P	Presión
Parag.	Paragonita
Q	Cuarzo
RX	Rayos X
T	Temperatura
v	Velocidad

I N D I C E

CAPITULO I

<u>Planteamiento y objetivos</u>	1
----------------------------------	---

CAPITULO II

<u>Las cloritas. Antecedentes</u>	3
II-1 <u>Composición química</u>	6
II-1-1 Fórmula general	6
II-1-2 Lugares vacantes en las capas octaédricas	8
II-1-3 Número de OH ⁻ en la fórmula	9
II-1-4 Proporción de Fe ³⁺	11
II-1-5 Grado de sustitución Fe por Mg. La relación F/FM	12
II-1-6 El Al	13
II-1-7 Elementos minoritarios	15
II-2 <u>Clasificación</u>	16
II-3 <u>Estructura</u>	20
II-4 <u>Métodos de estudio</u>	26
II-4-1 Rayos X	26
II-4-1-1 El espaciado basal	28
II-4-1-2 El eje b ₀	29
II-4-1-3 Las relaciones de intensidades de las reflexiones basales	31
II-4-1-4 El politipo de la clorita	36
II-4-2 Métodos ópticos	36
II-4-3 Otros métodos	38
II-5 <u>Relaciones genéticas</u>	41
II-5-1 Campo de estabilidad de la clorita	41
II-5-2 Estabilidad de la clorita en sistemas naturales. Influencia de la asociación mineral	44
II-5-3 Relación de la composición química de la clorita con sus condiciones de formación	47

CAPITULO III

<u>Metodología</u>	51
III-1 Selección y muestreo	51
III-2 Preparación y molienda	51
III-3 Separación	52
III-4 Técnicas ópticas	53
III-5 Difracción de Rayos X	54
III-5-1 Método de polvo	54
III-5-1-1 Técnicas de medida	54
III-5-1-1-1 Medida de los parámetros b ₀ de cloritas y micas	55
III-5-1-1-2 Medidas sobre las reflexiones ^o basales de la clorita. Espaciado, anchura de pico y relaciones de intensidades	55
III-5-1-1-3 Medida de la diferencia angular entre las reflexiones d _{00,10} de la moscovita y paragonita	57

III-5-1-2 Interpretación de resultados	57
III-5-1-2-1 Estudio de la mineralogía global de la muestra	57
III-5-1-2-2 Análisis semicuantitativo. Poderes reflectantes propuestos para el estudio de metapelitas	57
III-5-1-2-3 Interpretación de parámetros de cloritas y micas. Cálculo de parámetros químicos	60
III-5-1-2-4 Cálculo de la fórmula de la clorita a partir de medidas de rayos X	61
III-5-2 Método de cristal único	63
III-6 Análisis químico de rocas	63
III-7 Microsonda electrónica	64
III-B <u>Nuevas aportaciones a la metodología para el estudio de las cloritas</u>	65
III-B-1 Relación entre características ópticas y contenido en átomos pesados	65
III-B-2 Relación entre las intensidades de las reflexiones basales y el contenido y distribución de átomos pesados	69

CAPITULO IV

<u>Situación geológica. Resultados y discusión</u>	79
IV-1 <u>Complejo Alpujarride</u>	80
IV-1-1 <u>Enquadre geológico</u>	80
IV-1-2 <u>Situación geográfica y geológica de los muestreos</u>	91
IV-1-2-1 Formaciones de filitas y cuarcitas	94
IV-1-2-1-1 Grupo Guadalfeo	94
IV-1-2-1-2 Grupo Contraviesa	95
IV-1-2-1-3 Grupo Almirante	95
IV-1-2-2 Formación de esquistos y cuarcitas con biotita (cloritas de retrometamorfismo)	96
IV-1-2-3 Filoncillos	96
IV-1-3 <u>Resultados y primeras interpretaciones</u>	97
IV-1-3-1 Composición química y mineralógica de las muestras estudiadas	97
IV-1-3-2 Los parámetros de las micas	100
IV-1-3-3 Las características ópticas de la clorita. Color de interferencia	105
IV-1-3-4 El parámetro b_0 de las cloritas	107
IV-1-3-5 Las relaciones de intensidades de las cloritas	109
IV-1-3-6 El contenido en Fe de las cloritas. La relación F/FM	111
IV-1-3-6-1 Su relación con las condiciones termodinámicas de formación	112
IV-1-3-6-2 Su relación con la composición química del sistema	122
IV-1-3-7 La distribución del Fe entre las capas de las cloritas, Fe octaédrico y Fe interlaminares	134
IV-1-3-8 El espaciado basal de la clorita	138
IV-1-3-9 La anchura de las reflexiones basales de la clorita	145
IV-1-3-10 Métodos de cristal único	152

IV-1-4	<u>Resumen y discusión global</u>	155
IV-1-4-1	La composición química de la clorita	156
IV-1-4-1-1	El contenido en Fe y la relación F/FM	156
IV-1-4-1-2	El contenido en Al. Espaciado basal	160
IV-1-4-1-3	Las cloritas de los filoncillos	161
IV-1-4-2	Otras características de la clorita	164
IV-2	<u>Complejo Nevado-Filábride</u>	166
IV-2-1	Contexto geográfico y geológico de las muestras analizadas	166
IV-2-2	Análisis petrográfico	170
IV-2-3	Resultados	174
IV-3	<u>Depresiones postorogénicas</u>	181
IV-3-1	El contenido en Fe	184
IV-3-1-1	Depresión de Granada	184
IV-3-1-2	Depresión de Guadix-Baza	186
IV-3-2	El espaciado basal	188

CAPITULO V

	<u>Discusión sobre aspectos metodológicos</u>	191
V-1	El cálculo del contenido en Al a partir del espaciado basal	193
V-2	El cálculo del contenido en Fe a partir del eje b	194
V-3	El cálculo del contenido en Fe a partir de las relaciones de intensidades	195
V-4	Resumen de la metodología propuesta para el estudio de cloritas de las Cordilleras Béticas	198

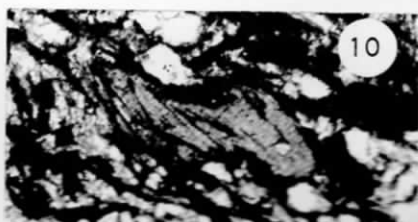
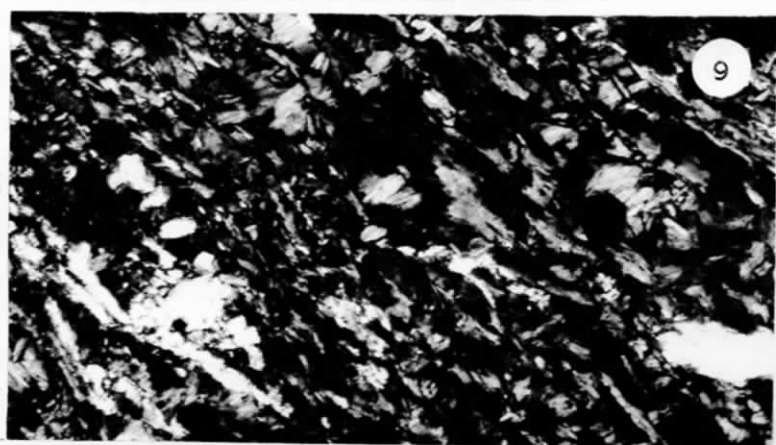
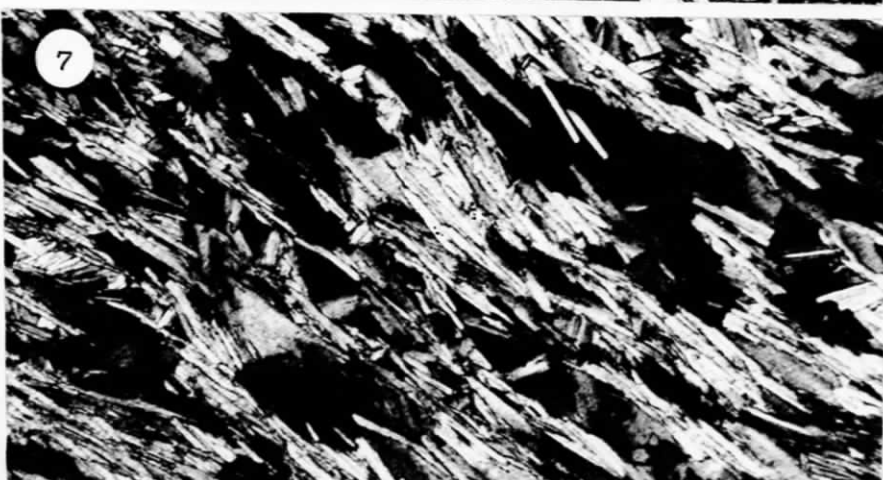
CAPITULO VI

	<u>Síntesis y discusión final</u>	201
VI-1	Conclusiones comunes en los Complejos Alpujárride y Nevado-Filábride	201
VI-2	A Modo de resumen: Génesis y evolución de un clorita en los ambientes metamórfico y sedimentario	206

CAPITULO VII

	<u>Conclusiones</u>	209
	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	215

FOTOS 1-11



CAPITULO I

PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

La presente tesis se encuadra dentro de una amplia línea de investigación, tendente al conocimiento de la mineralogía de las Cordilleras Béticas. Dentro de esta línea están los trabajos realizados hasta la fecha sobre Micas (M. Ramos), Anfiboles (Polo), Talcos (Acosta), Mineralizaciones en Sierra Nevada (Arana), Alteraciones de Rocas Igneas (G. Cervigón), Sedimentos - postorogénicos (Ortega Huertas y Sebastián), Yacimientos de Fe (Torres - Rufz) y Granates (Velilla).

Con este trabajo se pretende cubrir un campo, el de las cloritas, hasta ahora tocado tan sólo de forma esporádica y en casos aislados, tratando de ofrecer una visión de conjunto tanto desde el punto de vista de las - diversas formaciones de las Cordilleras Béticas, como desde el de las - diversas características y propiedades de este grupo de minerales.

Se busca un triple objetivo:

En primer lugar, desarrollar una metodología lo más exacta y completa - posible para el estudio de las cloritas y aplicarla a muestras representativas de las diversas unidades de las Cordilleras Béticas, con el fin de comprobar la validez de las distintas técnicas de estudio propuestas. En este sentido se aplican y discuten los métodos de estudio descritos hasta el momento en bibliografía, desarrollando los para las características concretas de las muestras estudiadas. Asimismo, se proponen nuevos métodos, con el fin de cubrir posibles lagunas o buscar una mayor exactitud.

Un segundo objetivo, consiste en buscar relaciones entre las condiciones - de formación de las cloritas y sus características químicas y estructurales. Es este un campo en el que apenas se cuenta con antecedentes bi--

bliográficos, refiriéndose los existentes sólo a casos muy parciales que quedan lejos de dar una visión global del problema. Concretamente dos ambientes geológicos están implicados en el presente trabajo, el del metamorfismo regional y el sedimentario. Para ambos casos se propone un modelo capaz de explicar las diferencias de composición de las cloritas formadas en los mismos.

Finalmente, el tercer objetivo es el expresado ya en el título del trabajo, es decir el conocimiento de las cloritas existentes en las diversas unidades de las Cordilleras Béticas. Naturalmente es imposible estudiar con la exactitud y profundidad requeridas en este trabajo un número de muestras representativas de todo el conjunto de una cordillera que abarca -- unos 900 Kms. de largo por 100 de ancho. Por ello el estudio se ha centrado sobre aquellas unidades que pueden ofrecer un mayor interés tanto por su representatividad como por sus condiciones favorables a la génesis de clorita. Ante el dilema de estudiar un gran número de muestras de forma superficial o un número más reducido, pero con la profundidad conveniente se ha optado por lo segundo, tratando de compensar lo reducido del número con una cuidadosa selección de los muestreos de forma que estos pudieran tener el máximo de representatividad posible.

C A P I T U L O II

LAS CLORITAS. ANTECEDENTES.

Las cloritas son minerales de frecuente aparición en una amplia gama de ambientes geológicos. A esta frecuencia y obicuidad unen la variabilidad en su composición química y características estructurales. Todo ello confiere un gran valor a su estudio como indicadores de ambientes geológicos.

Son muy frecuentes como minerales accesorios y en algunos casos como fundamentales en rocas metamórficas de bajo y medio grado de metamorfismo regional. Puede ser el mineral más abundante en rocas metamórficas de la zona de la clorita. Asimismo es constituyente ocasional de rocas ígneas. Es un mineral común en alteración de rocas básicas y en gangas de venas hidrotermales. En rocas sedimentarias aparece tanto como material detrítico heredado, como dentro de la fracción arcilla, por neoformación. Se ha podido comprobar su presencia en sedimentos marinos recientes. Asimismo es un constituyente normal en los suelos.

Son filosilicatos de estructura compleja, lo que da lugar a diferentes opiniones sobre su clasificación precisa. En un apilamiento normal de una clorita se puede considerar la existencia de dos unidades alternantes:

(Fig. II-1):

A) Un estrato 2:1 constituido por una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas (1). (Fig. II-2 y II-3).

B) Una capa interláminar de carácter octaédrico.

(1) El uso de nomenclatura estructural de filosilicatos (plano, capa, estrato etc.) se realiza según las recomendaciones del Comité de Nomenclatura de la AIPEA, recogidas por Bailey, (1980).

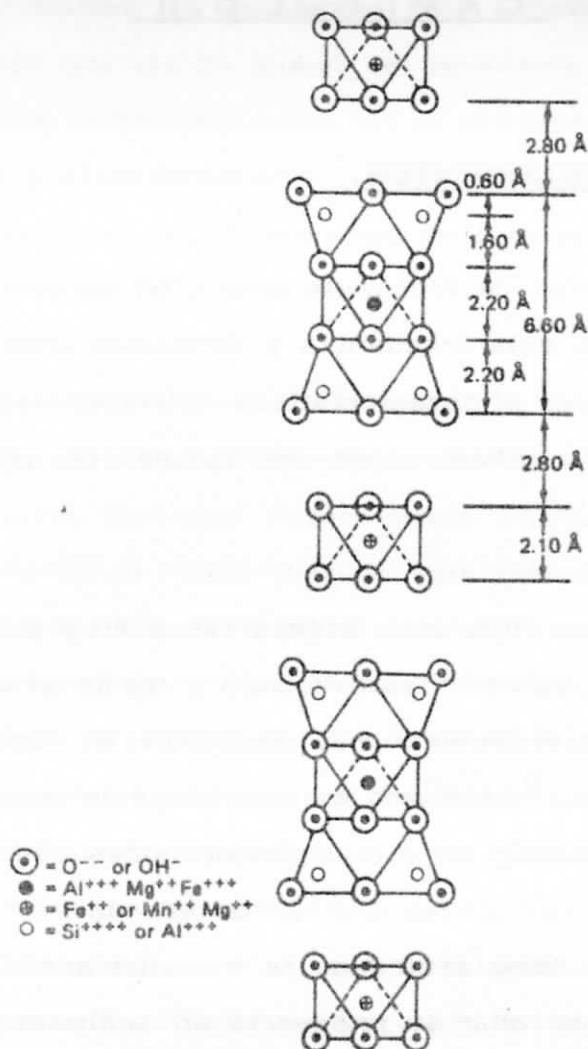


Fig. II-1. - Esquema de la sucesión de capas en la estructura de la clorita a lo largo del eje C. (Según Bailey, 1976).

La sustitución de cationes tetravalentes por trivalentes en las capas tetraédricas, confiere a estas carga negativa y la de cationes divalentes por trivalentes en ambas capas octaédricas, confiere a estas carga positiva. Unas y otras se compensan garantizando la neutralidad de la red y su estabilidad.

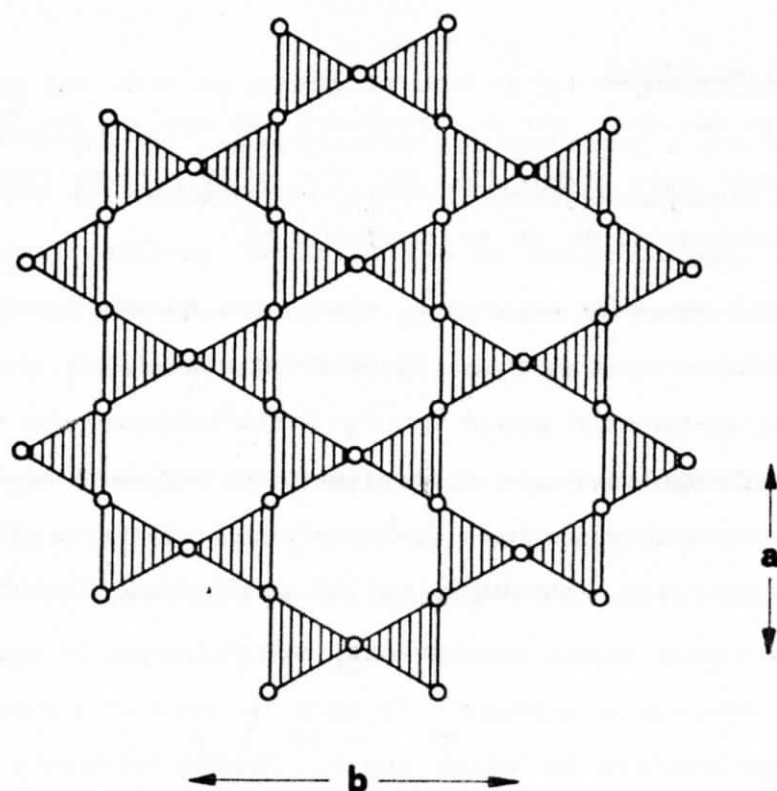


Fig. II-2.- Esquema de la estructura del nivel de oxigenos basales dentro de la capa tetraédrica de una clorita. Los triángulos rayados representan las bases de los tetraedros de Si.

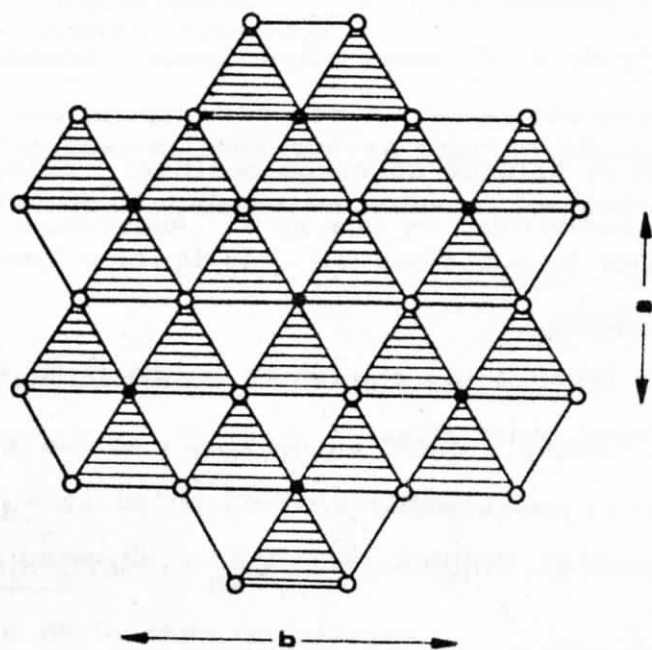


Fig. II-3.- Esquema del nivel de $O^=$ apicales y OH^- octaédricos dentro de la capa octaédrica de una clorita. Los triángulos rayados representan las bases de los octaedros.

II-1 COMPOSICION QUIMICA

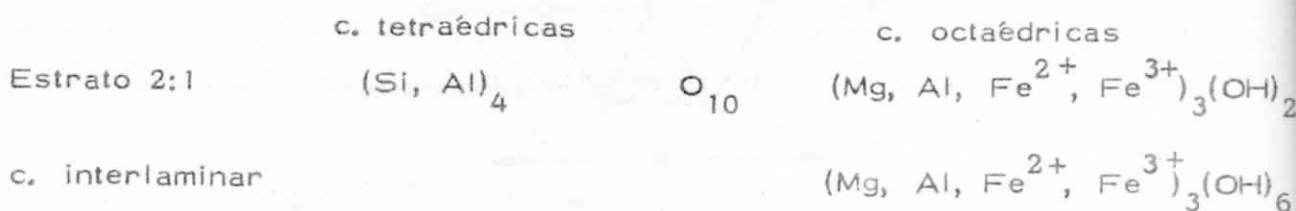
Químicamente, aparte del Si y del Al, cationes básicos de los filosilicatos, el Mg y el Fe por este orden (Co, Ni, Cr, y Mn, como minoritarios) - son los elementos fundamentales de su composición.

El Si se sitúa en las capas tetraédricas, siempre rodeado por cuatro oxígenos. El Mg se sitúa en ambas capas octaédricas, rodeado por 6 OH⁻ en el caso de la capa interlaminar y por 4 O⁼ y 2 OH⁻ en la capa octaédrica propiamente dicha. El Al sustituye parcialmente en mayor o menor grado al Si en las capas tetraédricas, confiriendo a éstas carga negativa y al Mg en ambas capas octaédricas, confiriéndoles carga positiva. El Fe se sitúa fundamentalmente en ambas capas octaédricas, sustituyendo al Mg. Puede aparecer en forma reducida u oxidada. Cuando lo hace en forma de Fe³⁺ contribuye a la carga positiva de estas capas. Según hipótesis no totalmente confirmadas puede aparecer también Fe³⁺ en las capas tetraédricas sustituyendo al Si⁴⁺.

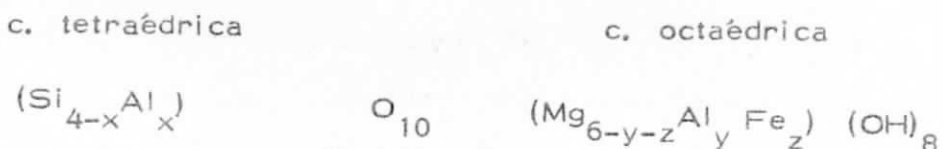
En cuanto a los elementos minoritarios: Ni, Co y Mn aparecen fundamentalmente en ambas capas octaédricas. El Cr puede ocupar tanto posiciones tetraédricas, sustituyendo al Si como octaédricas. Además puede aparecer Li, que por su pequeño tamaño puede rellenar huecos octaédricos, incrementando por tanto el balance de carga positiva. Asimismo también se ha especulado con la posibilidad de que el F⁻ sustituya a los OH⁻.

II-1-1 FORMULA GENERAL

Todo este esquema da lugar a las siguientes composiciones generales de cada una de las unidades alternantes:



De la suma de ambas se obtiene como fórmula general:



La capa tetraédrica presenta una carga negativa igual a su contenido en Al, mientras las capas octaédricas dan lugar a una carga positiva igual a su contenido en cationes trivalentes (fundamentalmente Al y Fe^{3+}). La atracción electrostática, consecuencia de estas cargas, mantiene la cohesión de las capas, siendo esta mayor conforme más elevado sea el contenido en Al^{IV} (1) y cationes trivalentes de las capas octaédricas.

Todo este desarrollo se refiere a una estructura teórica ideal de la clorita. En la realidad se producen diversas e importantes desviaciones de esta fórmula general. Si fuera matemáticamente exacta, el resultado obtenido partiendo de cualquiera de las siguientes premisas habría de ser el mismo:

- 1) $O + OH = 18$
- 2) $O = 14$ (excluyendo H_2O)
- 3) Total carga catiónica = 28 (excluyendo H)
- 4) Número total de cationes = 10 (excluyendo H)

Sin embargo el hecho es que cada una de estas premisas dan lugar a resultados parcialmente diferentes.

Las principales desviaciones que se podrían producir son:

- 1) Existencia de lugares vacantes en los puntos de la red ocupados por los cationes octaédricos. Es decir que el total de estos sea menor de 6.
- 2) Total de H menor de 8.

En la mayoría de los casos no es posible decidir cual de estas dos desviaciones es la causa de no correspondencia con la fórmula teórica y por tanto la fórmula obtenida a partir del análisis químico dependerá inevitablemen

- (1) Al^{IV} Aluminio de la capa tetraédrica.
 Al^{VI} Aluminio de la capa octaédrica.
 Al^{t} Aluminio total.

te de cual de las premisas expresadas más arriba se considere cierta.

II-1-2 LUGARES VACANTES EN LAS CAPAS OCTAÉDRICAS

La existencia de lugares vacantes en las capas octaédricas es un hecho probado en los filosilicatos en general. Concretamente en el caso de las cloritas está demostrada la existencia de ejemplos que presentan una o dos capas dioctaédricas, es decir con sólo dos de cada tres lugares ocupados. Parece claro que entre estos casos extremos y el de ambas capas trioctaédricas son posibles todos los casos intermedios y es necesario admitir toda la gama de valores posibles desde 6 hasta 4 posiciones octaédricas ocupadas. Así Foster (1962) considera la relación del número de huecos con el exceso de cationes trivalentes en la capa octaédrica respecto a trivalentes en la capa tetraédrica (Fig. II-4) encontrándola prácticamente lineal, de forma que el déficit de dos cargas positivas, creado por cada hueco estaría compensado por la existencia de dos cationes trivalentes octaédricos en exceso respecto a trivalentes tetraédricos. De esta forma se mantiene el balance de cargas positivas y negativas.

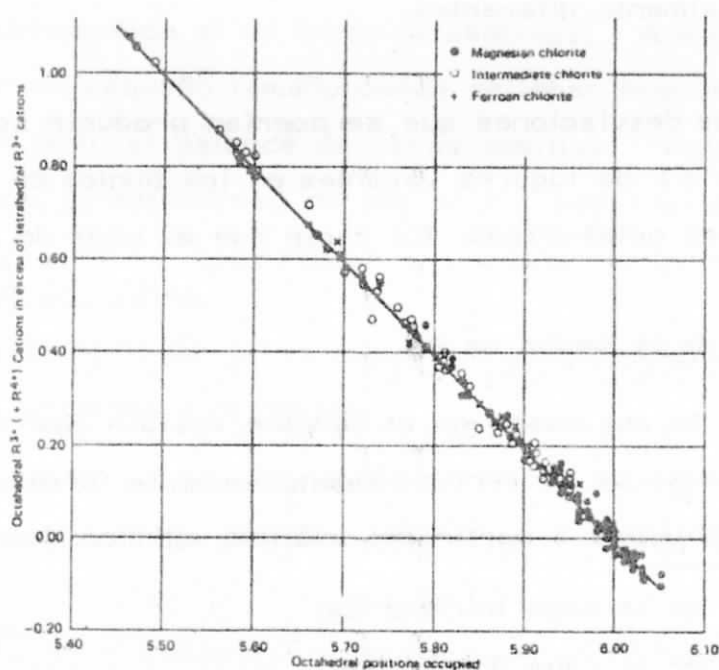


Fig. II-4. - Relación lineal entre el número de posiciones octaédricas ocupadas y el exceso de cationes trivalentes en la capa octaédrica respecto a trivalentes en la capa tetraédrica. (Según Foster, (1962).

II-1-3 NUMERO DE OH⁻ EN LA FORMULA

Tanto Albee (1962), como Foster (1964), consideran las desviaciones del contenido en (OH⁻) por fórmula, del valor teórico de 8. Concretamente Albee se muestra partidario de explicar las desviaciones de la fórmula teórica, mediante este mecanismo, mejor que a partir de la existencia de huecos.

En esta línea propone una relación entre el contenido en (OH) de la clorita y el exceso de cationes trivalentes octaédricos respecto a trivalentes tetraédricos. Aunque la relación no aparece claramente lineal (Fig. II-5), atribuye las desviaciones a errores analíticos, problemas de diferenciación entre H₂O⁻ y H₂O⁺ y dificultades de separación de la muestra.

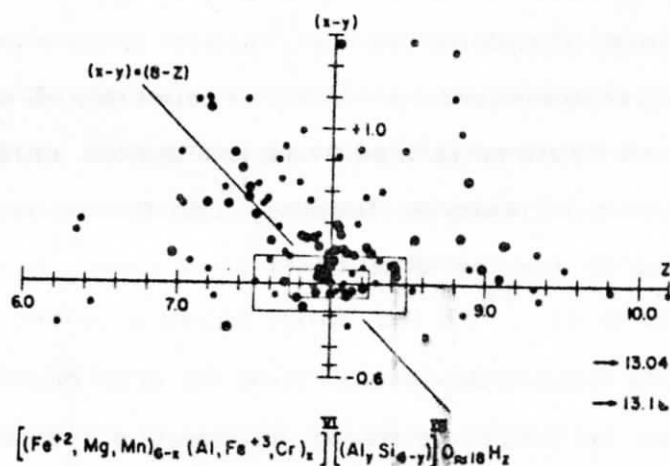


Fig. II-5. - Relación entre el contenido en (OH) de la clorita (z) y el exceso de cationes trivalentes octaédricos respecto a trivalentes tetraédricos (x-y). Los análisis más fiables están representados mediante puntos más gruesos (Según Albee, 1962).

Para este autor el Fe³⁺ presente en la fórmula de la clorita se produciría fundamentalmente por oxidación de Fe²⁺ en procesos posteriores a la formación del mineral, dando lugar a la simultánea desprotonización de un (OH) para mantener el balance de cargas: "The median for points in Fig. 1 (Fig. II-5 en esta memoria), not considering the grossly erratic points, is clearly above the line for the ideal values, which might suggest that some

vacancies are commonly present. However, the median for $(Al+Cr)^{VI}-Al^{IV}$ is close to zero, not considering the grossly erratic points, suggesting -- that the positive value of the median on Fig. 1 is a result of too high -- values of OH rather than of vacancies in the six-fold position and that -- essentially all the Fe^{3+} is balanced by loss of H^+ .

No obstante esta interpretación de la Fig. II-4 resulta difícil de entender. En primer lugar, la aseveración de que $“(Al+Cr)^{VI}-Al^{IV}”$ se aproxima a O^{II} entra en contradicción con la mayoría de los datos de análisis de cloritas presentes en bibliografía. Foster, (1962) muestra que muy pocas cloritas tienen Al^{VI} aproximadamente igual a Al^{IV} , en la mayoría de los casos este último es mayor. Por otra parte, aún admitiendo esta premisa, según la hipótesis de Albee el contenido en Fe^{3+} y por tanto el valor $(x-y)$ de la Fig. II-5 habría de ser semejante al déficit respecto a 8 del valor z (OH) y según el mismo autor estima la media de los puntos está claramente -- por encima de la línea para valores ideales, con lo cual no se produce la mencionada compensación por pérdida de H^+ .

Es posible hacer otra lectura de la fig. II-4; la gran mayoría de los puntos presentan valores de $(x-y)$ positivos, mientras el valor medio de z se aproxima bastante a 8, es decir al valor teórico ideal de (OH). Necesariamente el exceso de carga generado por los valores positivos de $(x-y)$ ha de ser compensado por la existencia de huecos en ambas capas octaédricas, conectando así con la hipótesis de Nieto y Rodríguez Gallego (1980) de que el proceso de oxidación $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ provoca la expulsión de cationes octaédricos y consiguiente creación de huecos.

En todo caso de los análisis reportados en bibliografía y de la experiencia personal, parece clara la existencia de desviaciones del contenido en (OH) respecto al valor teórico de 8, aunque estas desviaciones no hayan sido -- provocadas en su gran mayoría por oxidación $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. En esta línea

Foster (1964), estudia el contenido en H_2O de las cloritas. Sobre 110 análisis, el 42% dan valores cercanos al teórico de 8; 44,4% los dan deficientes (<7,8) y 13,6% por encima (> 8,2).

11-1-4 PROPORCIÓN DE Fe^{3+}

En cuanto a la relación de Fe^{3+} a Fe total, tampoco hay acuerdo general. De la misma forma que lo desarrollado hasta el momento presenta tanto problemas analíticos como de interpretación. Para muchos autores el Fe^{3+} en la clorita no presenta este estado de oxidación desde la formación de ésta, sino que es fundamentalmente el resultado de procesos de oxidación posterior. Si admitimos el mecanismo de alteración propuesto por Nieto y Rodríguez Gallego, (1980) la oxidación $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ provoca la creación de huecos en la capa octaédrica con lo cual el exceso de carga positiva, producto de esta oxidación se encontraría compensado por presencia de huecos. Sin embargo en la mayor parte de las cloritas ($\approx 70\%$) el Al^{IV} es mayor que el Al^{VI} , siendo necesario, pues, contar con al menos una parte del Fe^{3+} para compensar este exceso de carga negativa, por tanto sólo una parte, a veces nada, del Fe^{3+} , se encuentra compensado por huecos. Es decir, que al menos una parte y a veces todo el Fe^{3+} , se encuentra como tal en la clorita desde su génesis.

De todas formas, está claro que es imposible hacer la historia analítica de una clorita, por lo que es necesario ceñirse a su composición en el momento de realizar el estudio y las composiciones con que se ha de trabajar son las actuales, independientemente de que éstas se hayan modificado o no desde la génesis del mineral. En este sentido, casi todos los autores incluyen todo el Fe^{3+} encontrado en el análisis dentro de la fórmula de la clorita.

Según los análisis reportados en bibliografía el valor de Fe^{3+} en la fórmula de una clorita puede oscilar dentro de amplios márgenes, prácticamente tanto como el Fe total; no obstante, en líneas generales, está relacionado estrechamente con este último, de forma que la relación de Fe^{3+} a Fe total

se mueve dentro de límites mucho más estrictos. Albee (1962) da como valor medio de esta relación para 61 muestras de cloritas, clasificadas como "rock forming minerals" 0,137 ($\sigma = 0.086$). No tuvo en cuenta los análisis correspondientes a muestras con una relación $Fe/Fe + Mg < 10$ por considerar muy elevada la posibilidad de error experimental. Tras estudiar los valores de esta relación para cloritas de diferentes ambientes geológicos y paragénesis, Albee considera que el contenido en Fe^{3+} está más relacionado con la cantidad de Fe total de la clorita que con las condiciones de formación de ésta. Si bien, esta conclusión de Albee parece un corolario lógico de su hipótesis sobre el origen del Fe^{3+} en la clorita (oxidación secundaria) otros autores contrarios a esta hipótesis también obtienen la misma conclusión. Así para Foster (1962), que es partidaria del origen primario del Fe^{3+} en las cloritas la cantidad de éste no presenta necesariamente relación con la de Fe^{2+} en una muestra particular, pero hay una tendencia general para para las cloritas ricas en Fe a contener más Fe^{3+} que las pobres. Las mismas conclusiones pueden obtenerse de las series de análisis de cloritas dadas por el resto de los autores, si bien, éstos, no comentan este punto en particular.

Las variables químicas más estudiadas en las cloritas son el grado de sustitución Fe por Mg de ambas capas octaédricas y la cantidad de Al. En realidad, estas variables son las más fácilmente estudiables, pues aparte del análisis químico otros métodos de estudio dan amplia información sobre ellas. Así mismo, son las que oscilan entre más amplios márgenes y al mismo tiempo las que tienen mayor influencia sobre las propiedades de este grupo de minerales. Finalmente, tanto desde el punto de vista teórico como desde el práctico son las que presentan mayores posibilidades de relación con las condiciones genéticas del mineral. A la vista de todos estos puntos es lógico que hayan sido las más empleadas en las principales clasificaciones de cloritas, como veremos en el apartado II-2.

II-1-5 GRADO DE SUSTITUCION Fe POR Mg. LA RELACION F/FM

El grado de sustitución Fe por Mg suele expresarse tanto en las clasifica--

ciones, como en los estudios estadísticos de composiciones mediante la relación $Fe/Fe + Mg$ (abreviadamente F/FM). Hay que señalar que muchos de los métodos de estudio lo que dan es contenido en átomos pesados (fundamentalmente Fe). En este caso es fácil conocer el contenido en Mg a partir de la relación:

$$Mg + Fe + Al^{VI} = 6$$

Ya que el Al^{VI} también puede ser determinado mediante diversos métodos. Todos los autores que estudian el valor F/FM tanto mediante análisis químicos como mediante técnicas de difracción de RX (entre otros Foster - 1962; Albee, 1962; Bailey y Brown, 1962) coinciden en dar como valores posibles todo el campo desde 0 hasta casi 1 (aproximadamente 0,95). Por otra parte, los valores tienden a distribuirse por igual a lo largo de todo este rango, sin darse una concentración preferencial en torno a ninguno de ellos en particular. No obstante, parecen posibles concentraciones en determinadas zonas del rango para determinados poltipos de clorita (Bailey y Brown, 1962; Fig. II-6) o determinados ambientes de formación de esta (Albee 1962; Fig. II-7).

II-1-6 El Al.

En cuanto a la cantidad de Al se puede expresar en forma de Al^{IV} , Al^{VI} o Al total. La simple consideración teórica de la fórmula, teniendo en cuenta que la carga negativa generada por la sustitución de Si^{IV} por Al^{IV} ha de estar compensada por la positiva generada en la octaédrica por los cationes trivalentes (fundamentalmente Al^{VI}), nos indica que Al^{IV} y Al^{VI} presentan valores relacionados entre sí. Normalmente, el Al^{VI} debe ser algo menor que el Al^{IV} , debido a la presencia de otros cationes octaédricos trivalentes, tales como el Fe^{3+} . No obstante, en algunos casos, el Al^{VI} puede ser mayor, a fin de compensar la presencia de huecos, como ya se dijo anteriormente. Estos planteamientos teóricos están confirmados por los datos experimentales, que generalmente, dan valores superiores para el Al^{IV} que para el Al^{VI} , si bien, en los casos de cloritas con un número relativamente elevado de huecos sucede al contrario.

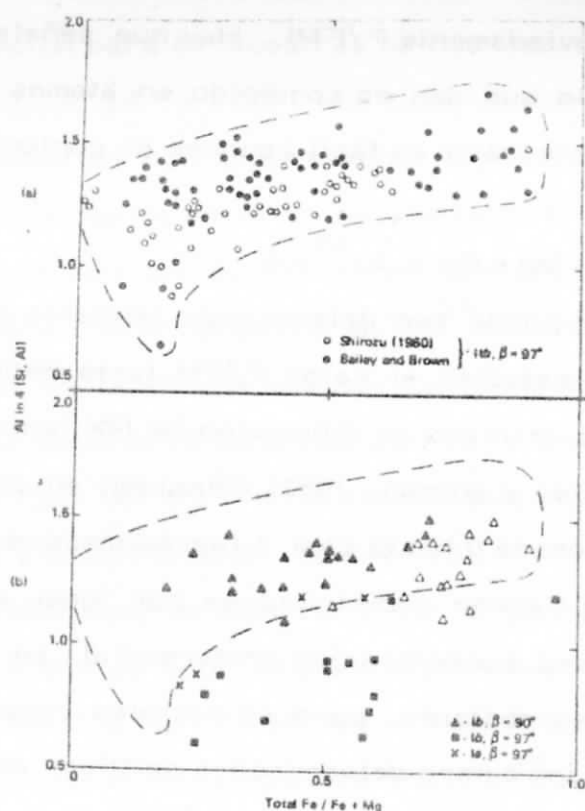


Fig. II-6. Relación entre la composición de la clorita (determinada mediante difracción de RX) y su politipo: a) Politipo I1b. b) Otros politipos. (Según Bailey y Brown, 1962).

Bailey y Brown (1962) dan para el Al^{IV} un intervalo de 0,61 a 1,70 con un valor medio de 1,31. En este caso a diferencia del F/FM, según se puede observar en la Fig. II-6 se aprecia una mayor concentración de valores entre 1,2 y 1,5 siendo raros los casos por encima o debajo de estos límites.

Albee (1962) estudia el Al total, es decir, la suma $Al^{IV} + Al^{VI}$, encontrando un intervalo de valores entre 1,2 y 3,1. De la misma forma que para F/FM establece una relación con el tipo de paragénesis en que se encuentra la clorita (Fig. II-7).

Para Bailey (1976), a la vista de la fig. II-6, hay una tendencia clara a incrementarse el grado de sustitución tetraédrica (Al^{IV}) conforme se incrementa F/FM. Sin embargo, Albee (1962) no observa relación entre el Al total y F/FM.

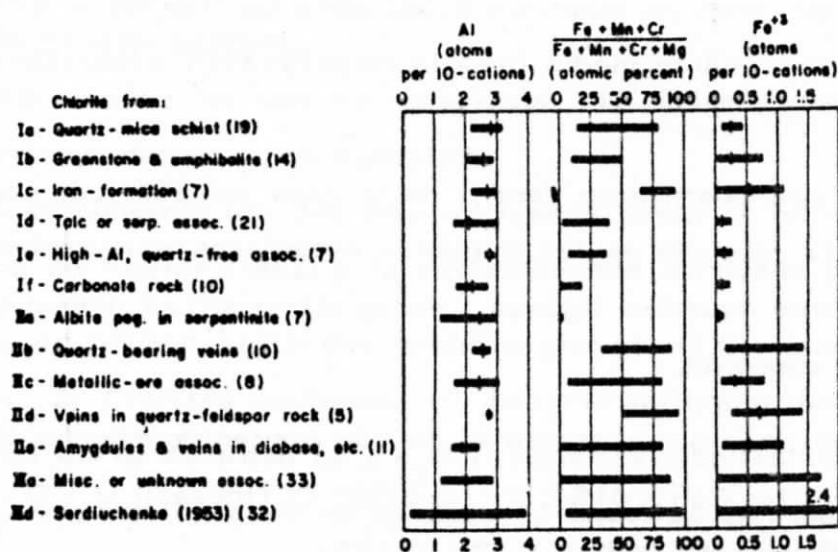


Fig. II-7. Relación entre la composición química de la clorita y su asociación mineral o ambiente geológico de formación. Las barras indican el rango de los valores y las marcas verticales el valor medio. (según Albee-1962).

II-1-7 ELEMENTOS MINORITARIOS.

Respecto a los elementos minoritarios, como ya se ha mencionado, Mn, Cr, Ni, Co y Li pueden ser también constituyentes de las capas octaédricas.

En relación a estos elementos hay que distinguir dos casos diferentes: pequeñas proporciones de ellos en cloritas de composición normal y aquellas muestras en que uno de estos elementos es un constituyente fundamental de la clorita, de forma que constituyen especies con nombre y características físico-químicas propias. Este último caso es raro, pero existe, y está descrito sobre todo para cloritas de Cr, Mn, Ni y Li. Se verá con más detalle al tratar las clasificaciones de cloritas (apartado II-2).

En cuanto a la presencia de estos elementos en pequeñas cantidades dentro de la red de cloritas de composición normal está recogida en la mayoría de los análisis de cloritas. Albee (1962) en su recopilación y tratamiento estadístico da cifras sobre cada uno de ellos.

El Mn aparece con un margen de oscilación de 0 a 0,27 y un valor medio que

varía fuertemente según el tipo de asociación mineral, oscilando entre 0,062 para cloritas en venas de cuarzo y 0,003 para las ligadas a formaciones de Fe. Albee, da un valor medio para la relación $Mn/Fe+Mn+Cr$ de 0,016 -- ($\sigma = 0,022$).

El Cr, puede aparecer tanto dentro de la capa tetraédrica, como de la octaédrica. En la mayoría de las muestras estudiadas está completamente ausente. Sólomente aquellas ligadas a rocas ultramáficas presentan algún contenido en este elemento.

El Ni, aparece en algunas muestras con un contenido máximo de Ni O = 0,28%. Asimismo, se cita: Co (0,01%); F (0,01%); Cl (trazas); $V_2 O_3$ (0,06%); -- $As_2 O_3$ (0,003%); Cu (0,006%) y Zn (0,15%).

Igualmente, aparecen con cierta frecuencia pequeñas cantidades de otros elementos cuya asignación a impurezas o a la red de la clorita, e incluso su ubicación dentro de ésta, es dudosa. Tal es el caso del Na, K, Ti y Ca. Na y K corresponden, casi con toda seguridad, a impurezas. El Ti en su mayor parte debe tener este mismo origen, sin embargo, pequeñas cantidades pueden entrar efectivamente en la red de la clorita, ocupando huecos tetraédricos y/o octaédricos. El Ca, asimismo, puede proceder de impurezas, no obstante la frecuencia con que aparece en los análisis en cantidades -- significativas ha hecho a algunos autores especular con su presencia en la red de la clorita. Así Belov (1950), da la hipótesis de que pueda situarse en los espacios vacíos entre la capa tetraédrica y la interlaminada. Esta hipótesis no se ha podido comprobar.

II-2 CLASIFICACION

Los principales esquemas de clasificación propuestos para las cloritas están basados en su composición química y concretamente los parámetros más utilizados son:

- 1) El grado de sustitución de Si por Al en la capa tetraédrica.
- 2) El grado de sustitución de Mg por Fe en las capas octaédricas.
- 3) La relación de Fe^{2+} a Fe^{3+} .

En síntesis las principales clasificaciones propuestas juegan con estos parámetros, variando unas de otras por:

- 1) El modo de expresarlos.
- 2) Los valores para los que se establecen los límites entre especies.
- 3) Los nombres dados a las especies.

Veremos aquí brevemente las dos más utilizadas hasta la fecha: la de Hey (1954) y la de Foster (1962) y la recientemente aprobada por la AIPEA.

Hey establece en primer lugar dos grandes grupos: 1) Cloritas no oxidadas u ortocloritas. 2) Cloritas oxidadas. El criterio utilizado para esta primera clasificación es la cantidad de Fe_2O_3 . Aquellas cloritas con menos del 4% de Fe_2O_3 son consideradas no oxidadas y aquellas con más del 4% -- son consideradas oxidadas. A continuación establece dos cuadros de clasificación, uno para cada caso. En ambos cuadros utiliza los mismos parámetros: En abscisas, grado de sustitución tetraédrico para 4 Si. Hace oscilar este grado de sustitución entre valores teóricos de 0 a 2 Al. En ordenadas, relación de Fe total a Fe + Mg en la parte de la izquierda y cantidad de Fe total para 6 cationes octaédricos en la parte de la derecha. Ambos cuadros se encuentran recogidos en la Fig. II-8.

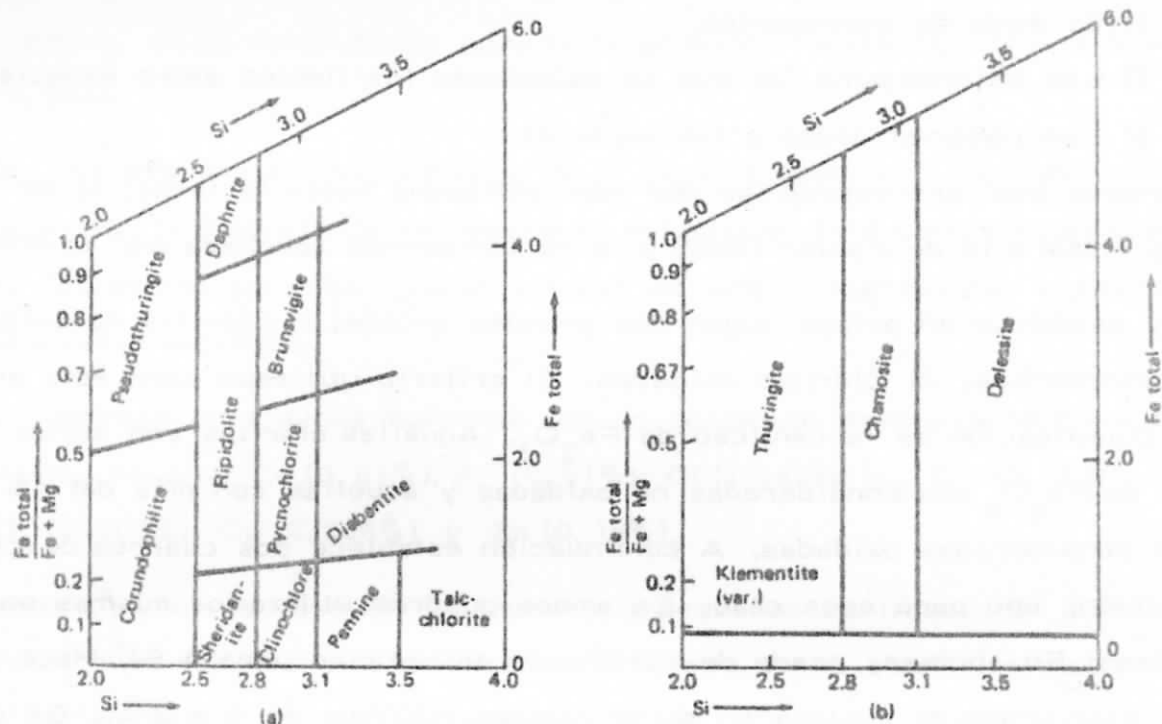


Fig. II-8. Clasificación de Hey para las cloritas. a) Cloritas no oxidadas u ortocloritas. b) Cloritas oxidadas (según Hey 1954).

Foster (1962) no considera la cantidad de Fe_2O_3 . Sitúa el grado de sustitución tetraédrica en abscisas, haciendo oscilar éste entre valores teóricos de 2 a 4 Si y la proporción de Fe^{2+} al resto de cationes divalentes en ordenadas, haciendo oscilar éste entre 0 y 1. Establece tres subdivisiones para cada parámetro, lo que da lugar a 9 especies diferentes. El cuadro de clasificación está recogido en la Fig. II-9.

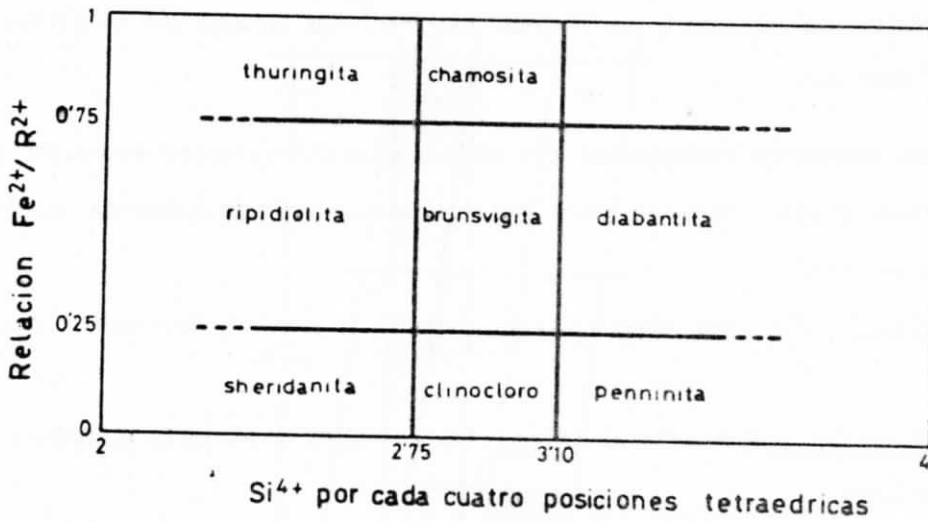


Fig. II-9. Clasificación de Foster para las cloritas. (Según Foster 1962).

El comité de nomenclatura de la AIPEA, en su reunión de 1978 en Oxford recogió la propuesta de Bayliss (1975) para simplificar la clasificación de las cloritas.

En primer lugar, el grupo de las cloritas se divide en tres subgrupos de acuerdo con Brindley y Pedro (1970): Cloritas dioctaédricas, di-trioctaédricas y trioctaédricas, según el carácter de las capas octaédrica e inter laminar.

El subgrupo de las cloritas trioctaédricas, se divide en especies según el catión octaédrico dominante:

<u>Catión dominante</u>	<u>Nombre de la especie</u>	<u>Formula tipo</u>
Mg	Clinocloro	$(Mg_5Al)(Si_3Al)_0_{10}(OH)_8$
Fe ²⁺	Chamosita	$(Fe_5^{2+}Al)(Si_3Al)_0_{10}(OH)_8$
Mn	Penantita	$(Mn_5Al)(Si_3Al)_0_{10}(OH)_8$
Ni	Nimita	$(Ni_5Al)(Si_3Al)_0_{10}(OH)_8$

En esta clasificación, pues, desaparece la consideración de otras características químicas tales como contenido en Fe^{3+} y grado de sustitución tetraédrica Si por Al.

Aparte de los nombres recogidos en estas clasificaciones se usan a veces otros asignados a las cloritas por alguna peculiaridad química particular. Los principales son:

- Cookeita. - Es una clorita con cierto carácter dioctaédrico, rica en Li.

- Kammererita. - Es una clorita rica en Cr, con éste situado en las capas octaédricas.

- Kotschubeita. - Es una clorita rica en Cr, con este ocupando posiciones tetraédricas.

II-3 ESTRUCTURA

La estructura de la clorita fue determinada por Pauling (1930). Este encontró una celdilla unidad monoclinica con $a=5,2-5,3 \text{ \AA}$; $b=9,2-9,3 \text{ \AA}$; $c=14,3-14,4 \text{ \AA}$; y $\beta=96^{\circ} 50'$. El grupo espacial es el $C 2/m$ con $z=2$.

La estructura propuesta por Pauling es la ya descrita al principio de este punto con unidades alternantes 2:1 e interlaminada.

Este autor señaló que una capa tetraédrica compuesta exclusivamente por Si es difícilmente acoplable con una octaédrica compuesta exclusivamente por Mg, dada su diferencia de dimensiones. No obstante la sustitución de Si por Al y de Mg por Fe, hace posible este acoplamiento.

Una cuestión estudiada con posterioridad es la del modo de apilamiento de las diversas capas. Este no había sido resuelto por Pauling. Por otra parte, Von Engelhardt (1942), encuentra cloritas cuyo diagrama de difracción no es explicable por una celdilla monoclinica con $\beta \neq 97^{\circ}$. Para él, el diagrama de una clorita de Schmiedefeld es sólo explicable a partir de una celdilla rómbica. Bailey y Brown (1962), sugieren la posibilidad de una celdilla rómbica producto de la integración de tres celdilla monoclinicas. Es-

ta posibilidad queda esquematizada en la Fig. II-10

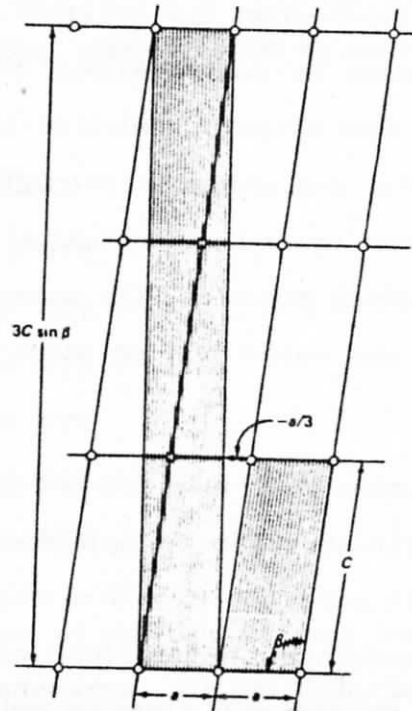


Fig. II-10. Integración de tres celdillas monoclinicas en una rómbrica (según Bailey (1976)).

Robinson y Brindley (1949), encuentran para diversas muestras de cloritas ejemplos de apilamientos regulares, parcialmente ordenados y totalmente desordenados. Llegaron a estas conclusiones a partir de diagramas de difracción de Rayos X, realizados sobre cristal único, rotados en torno a los planos 001, Brindley et al (1950), encontraron dos estructuras, regulares diferentes, para cristales de una misma muestra de penninita. Las reflexiones 00l eran idénticas, lo que implica que la proyección de la estructura sobre 010 no varía de un cristal a otro. No obstante, las intensidades de las líneas con $K \neq 3n$ eran diferentes.

Brindley et al (1950), explica estas variaciones por diferencias en la estructura debidas a:

- 1) Tres posibles apilamientos de las dos capas tetraédricas con respecto a la capa octaédrica dentro de la unidad 2:1 .
- 2) Desplazamientos regulares de capas sucesivas según el eje Y con --

una magnitud de $b/3$.

Bailey y Brown (1962), determinaron que existían cuatro unidades estructurales posibles, resultantes de cuatro modos diferentes de apilar la unidad tipo mica y la unidad tipo brucita dentro de una estructura a 14 \AA . Considerando el modo de apilar dos unidades estructurales a 14 \AA , llegan a la conclusión de que la nueva unidad puede ocupar 6 posiciones distintas. Esto da lugar a 24 politipos posibles. De estos 24 solo 12 son ciertos, ya que el resto supone una repetición de otros politipos girados 180° .

Los estudios mediante la técnica de cristal único han mostrado que la mayoría de las cloritas presentan un modo de apilamiento desordenado. Este viene caracterizado por reflexiones con $K = 3n$ nítidas y reflexiones con $K \neq 3n$ en forma de líneas continuas. Esto significa que las capas se apilan de forma irregular pero manteniendo siempre enlaces por puente de hidrógeno: Es decir, las capas sólo ocupan posiciones relacionadas entre sí por desplazamientos de $\pm b/3$.

Cada una de las cuatro unidades estructurales de clorita puede apilarse según dos modos parcialmente desordenados diferentes. De las ocho estructuras resultantes solo seis son diferentes. (Fig. II-11).

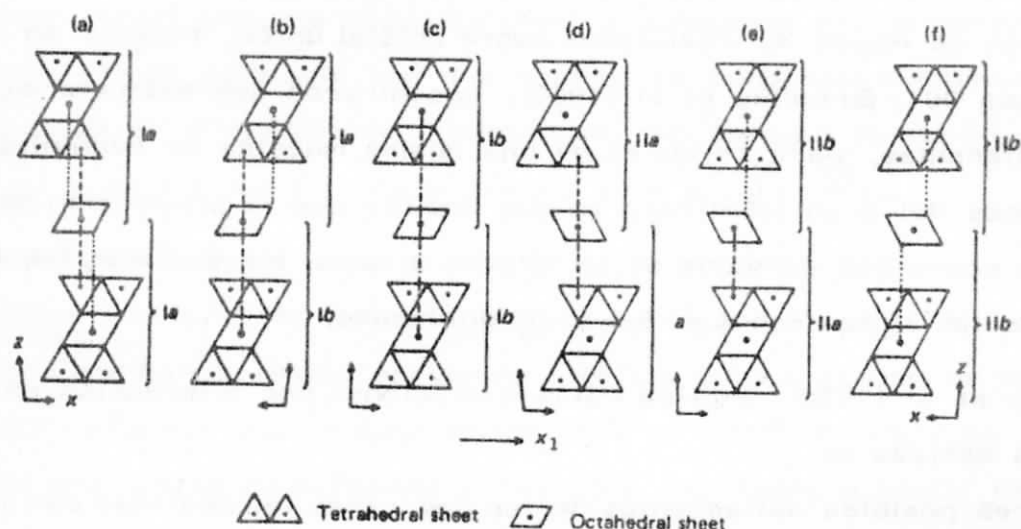


Fig. II-11. Proyección esquemática sobre (010) de los seis politipos posibles de clorita. a) Ia, $\beta = 97^\circ$; b) Ib, $\beta = 97^\circ$; c) Ib, $\beta = 90^\circ$; d) IIa, $\beta = 97^\circ$; e) IIa, $\beta = 90^\circ$; f) IIb, $\beta = 97^\circ$ (Según Shirozu y Bailey, 1965).

De estas 6 unidades posibles cuatro presentan simetría monoclinica con $\beta = 97^\circ$ y dos presentan simetría rómbica. Bailey y Brown, examinaron 303 muestras de clorita, identificando su politipo. El resultado obtenido fué:

<u>Politipo</u>	<u>Nº de muestras</u>
II b - $\beta = 97^\circ$	243
I b - $\beta = 90^\circ$	37
I b - $\beta = 97^\circ$	13
I a - $\beta = 97^\circ$	10
II a - $\beta = 90^\circ$	0
II a - $\beta = 97^\circ$	0

Como puede observarse el politipo de más frecuente aparición es el II b, - 80% de los casos examinados. El politipo rómbico I b: $\beta = 90^\circ$ es el descrito por Von Engelhardt (1942). No se conocen ejemplos descritos de ninguno de los politipos II a, Bailey y Brown (1962), Shirozu y Bailey (1965), intentan explicar estas frecuencias relativas de aparición por razones de estabilidad estructural. Efectivamente existe una correlación, de forma - que la estructura más estable es la II b - $\beta = 97^\circ$, mientras que las más inestables son las II a, que son precisamente las que no han sido descritas nunca. De la misma forma, existe una correlación entre el ambiente -- geológico de formación de la clorita y su politipo. Así Bailey y Brown (1962) establecen que el politipo estable en la zona de metamorfismo re-- gional de la clorita es el II b. Los otros politipos posibles se encuentran siempre en formaciones de baja temperatura. Estos mismos autores sugie-- ren que el politipo II b, es el más estable y por tanto el que más energía de formación necesita, se formará sólo cuando el ambiente geológico sea capaz de aportar la energía necesaria para la formación. En los de-- más casos, a bajas temperaturas se formarán los politipos menos estables. Estos pueden mantenerse indefinidamente como tales o transformarse al -- II b, si en un momento determinado reciben el aporte energético necesario.

HAYES (1970), establece que la presencia de cloritas II b en determinados suelos, sedimentos, rocas sedimentarias o cualquier otro tipo de formación geológica de baja temperatura, indica, que éstas tienen un origen heredado, mientras que las correspondientes a politipos de más baja temperatura se habrían neoforado o transformado.

STEINFINK (1958 a), hace un refinamiento de la estructura de una sherridanita (según Foster). En este análisis, pone de relieve que los anillos -- idealmente exagonales de las capas tetraédricas se encuentran realmente -- distorsionados a una geometría ditrigonal. Esta distorsión se produce mediante el giro de los tetraedros según un eje perpendicular a sus bases. La magnitud del giro determinada es de $9,4^\circ$ en direcciones opuestas alternadamente. El mecanismo de esta distorsión puede observarse en la Fig. II-12. Se han descrito distorsiones de este tipo, con valores oscilando entre $5,0^\circ$ y $9,4^\circ$, en estructuras refinadas de cloritas, por STEINFINK (1958 b), BROWN y BAILEY (1963) y SHIROZU y BAILEY (1965).

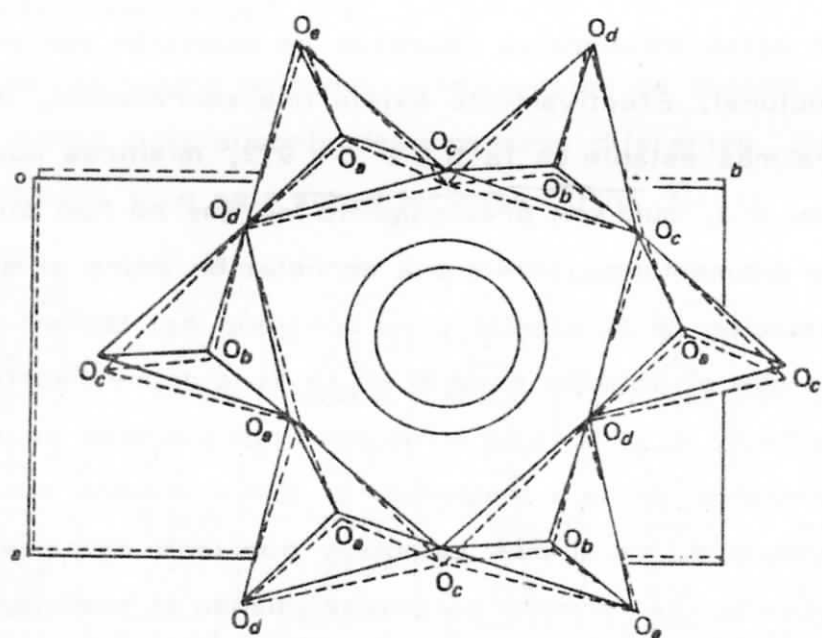


Fig. II-12. Distorsión de un anillo exagonal ideal a uno ditrigonal (Según Burnham y Radoslovich, 1963).

Todo lo tratado hasta el momento se refiere a las denominadas cloritas - trioctaédricas, es decir, aquellas que tienen tres cationes por fórmula en

cada una de las capas octaédricas, estando por tanto todos o casi todos - los huecos octaédricos ocupados. Estas son, en efecto, las más frecuentes y suponen la gran mayoría de las descritas en bibliografía. No obstante, - hay también ejemplos descritos de cloritas dioctaédricas, o semi-dioctaédricas, es decir, con una capa diocta y otra triocta. En el caso de las dioctaédricas en lugar de darse una alternancia de capas tipo talco y tipo brucita se daría de tipo pirofilita y tipo gibbsita.

Asimismo, hay numerosos ejemplos citados en bibliografía de filosilicatos con espaciados basales a 14 \AA y con composición semejante a la clorita. Estos minerales, a diferencia de la clorita, pueden hinchar con tratamientos mediante líquidos orgánicos a 16, 17, ó 18 \AA . No obstante, su comportamiento frente a los calentamientos a 550° no es el de minerales tipo montmorillonita o vermiculita sino el de la clorita (contraen a $13,8 \text{ \AA}$). Estos minerales se han denominado cloritas hinchables (swelling chlorites), minerales tipo clorita (chloritelike minerals) o simplemente minerales a 14 \AA . - No hay una hipótesis universalmente aceptada sobre la estructura de estos minerales. Se han citado como posibilidades: 1) Existencia de una capa octaédrica imperfecta con formación de huecos o islas, en los cuales podrían introducirse los reactivos orgánicos. 2) Concentración de toda la - carga positiva en la capa octaédrica, siendo neutra la brucítica y existiendo, por tanto, escasa atracción electrostática entre ésta y la tipo talco.

Las sustituciones isomórficas, implican la posibilidad de que exista o no una ordenación de los cationes implicados en ellas. Como ya hemos visto, en las cloritas son muy frecuentes este tipo de sustituciones. Por tanto, una de las cuestiones que se ha planteado muchas veces es la del orden-desorden. Como es sabido, la existencia de una distribución catiónica no al azar disminuye la simetría de la estructura. En principio, las estructuras de más alta simetría, rómbica o monoclinica no permiten ordenaciones de los cationes Si - Al. No obstante, sí es posible en aquellas estructuras que adoptan simetría triclinica como consecuencia de la distorsión de la estructura ideal (STEINFINK, 1958 a-1961).

En cuanto a la ordenación de los cationes octaédricos entre la capa octaédrica y la interlaminar es un hecho generalmente admitido y demostrado. Respecto a la ordenación de éstos, dentro de las propias capas octaédricas, su estudio no es posible en los apilamientos semiordenados, pero sí es determinable para todos los politipos regulares. Veitch y Radoslovich (1963), postulan que hay dos tipos de huecos octaédricos para la mayoría de los filosilicatos y que la ordenación de cationes octaédricos normalmente es un hecho. Esta hipótesis, se cumple solamente para algunas de las cloritas estudiadas.

II-4 METODOS DE ESTUDIO

Las cloritas se han estudiado por, prácticamente, todos los métodos empleados en mineralogía. No obstante, la complejidad de su composición química, así como la de sus variantes estructurales hace de la difracción de R-X y del análisis químico las técnicas más resolutivas para su estudio.

II-4-1 RAYOS X

En un diagrama de difracción de polvo ó AO la presencia de clorita está caracterizada por la existencia de sucesivos órdenes de reflexiones para $14,2/n \text{ \AA}$. Estas son las más intensas y características y corresponden al pinacoide basal 001. De ellas, la más intensa es, generalmente, la 002, que aparece a $7,1 \text{ \AA}$. A continuación las líneas más intensas son la 001 a $14,2 \text{ \AA}$, la 003 a $4,73 \text{ \AA}$ y la 004 a $3,55 \text{ \AA}$, dependiendo su relación de intensidades, como más adelante veremos, de la composición de ambas capas octaédricas. La 005, a $1,84 \text{ \AA}$, es la siguiente línea en importancia. Estas reflexiones, denominadas basales, aparecen resaltadas en un diagrama de AO, como consecuencia de la orientación basal de las laminitas de clorita, siendo prácticamente las únicas reflexiones importantes que aparecen en este tipo de diagrama. En un diagrama de polvo no existe una orientación basal tan acusada, por tanto aparecen también las denominadas reflexiones generales, correspondientes a planos tipo hkl. Estas,

como veremos más adelante, van a permitir encontrar cual es el politipo - presente, así como la medida del parámetro b_o a partir de la reflexión - 060. Las reflexiones basales van a tener un mayor interés de cara a la identificación de la clorita y la medida de su espaciado basal d_{001} .

Diversos tratamientos térmicos e hinchamientos con reactivos orgánicos - van a permitir la diferenciación de la clorita de otros minerales con espa- ciados basales a 14 \AA , como las montmorillonitas y las vermiculitas, así - como la identificación de minerales a 7 \AA , como las caolinitas, en presen- cia de clorita. La clorita bien cristalizada no hincha, a diferencia de - vermiculitas y montmorillonitas, con tratamientos orgánicos. Asimismo, - contrae solo algunas décimas de \AA en los calentamientos a 550° . No obs- tante, estos calentamientos sí tienen efecto sobre las intensidades basa- les de la clorita, variando éstas según su composición.

Como es sabido, dos tipos de variables a considerar tenemos en una clori- ta: a) De tipo fundamentalmente químico, es decir su composición. b) - De tipo fundamentalmente estructural, o sea, su politipo. La primera -- puede ser investigada por análisis químico, difracción de RX y hasta cier- to punto por otros métodos; la segunda solamente por difracción de RX.

Para el estudio de la composición química de las cloritas por difracción - de RX se han propuesto diversas medidas de parámetros. En principio - podemos diferenciar entre:

A) La medida de dimensiones de la celdilla elemental.

B) La medida de intensidades de las reflexiones basales.

La primera se pasa en que el tamaño y carga de los iones presentes en - la estructura va a condicionar lógicamente las dimensiones de ésta. La - segunda en la diferente contribución a los haces difractados de cada ión, dependiendo de su factor atómico. Dentro de las dimensiones de la celdi- lla se han medido dos tipos de parámetros: 1) Espaciado basal d_{001} . 2) - El b_o .

11-4-1-1 EL ESPACIADO BASAL

El d_{001} se ha correlacionado con el grado de sustitución de Si por Al en la capa tetraédrica. Este grado de sustitución da la carga negativa de la estructura y por tanto la atracción electrostática entre capas. A mayor grado de sustitución existirá mayor atracción y por tanto el espaciado basal d_{001} , será menor. Diversos autores han tratado de cuantificar esta relación. Entre los intentos que más se han ajustado a la realidad cabe citar los de Brindley (1961), Albee (1962) y Kepezhinskas (1965).

Brindley (1961), encuentra una relación expresada mediante la siguiente ecuación de regresión:

$$d_{001} = 14,55 \text{ \AA} - 0,29 x \quad (1)$$

Donde x representa el contenido en Al^{IV} . Propone asimismo una corrección para muestras con más del 4% de Fe_2O_3 :

$$d_{001} = 14,55 \text{ \AA} - 0,29 x - 0,05 \text{ Fe}^{3+} \quad (2)$$

Albee (1962) relaciona el d_{001} con la suma de Al total y Cr:

$$d_{001} = 14,52 \text{ \AA} - 0,14 x \quad (3)$$

Donde x representa $\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Al}^{\text{VI}} + \text{Cr}$.

Kepezhinskas (1965) propone una relación compleja del d_{001} con diversos parámetros químicos de la clorita. Esta relación, una vez resumida, teniendo en cuenta otras relaciones propuestas por el mismo autor, da como resultado:

$$d_{001} = 14,648 \text{ \AA} - 0,378 x \quad (4)$$

Donde x representa Al^{IV} .

Bailey (1972), estudia cuatro muestras de estructura perfectamente conocida, con el fin de comprobar la validez de las fórmulas propuestas. Para ello, sobre las muestras originales, determina su composición mediante análisis por microsonda electrónica y mide sus espaciados basales. Los resultados de errores medios obtenidos para cada una de las fórmulas pro-

puestas son:

Brindley (1961)	-	9,9%
Albee (1962)	-	7,5%
Kepezhinkas (1965)	-	7,8%

Las cantidades de Fe^{3+} presentes en tres de las muestras no permiten comprobar la validez de la corrección (2) propuesta por Brindley y da pobres resultados para la cuarta.

De los errores medios, arriba expresados, se puede deducir que cualquiera de las fórmulas propuestas es capaz de dar una aproximación válida sobre el contenido en Al de la clorita. El error máximo encontrado es del 21%. Teniendo en cuenta la diversidad de factores, provenientes de la complejidad química de la clorita, tales como contenido y distribución de cationes trivalentes en las capas octaédricas, número de huecos, déficit de OH^- , etc., cabe pensar que es imposible encontrar mejores resultados mediante métodos de este tipo. Las fórmulas de Albee (1962) y Kepezhinkas (1965) se presentan como las más acordes con la realidad.

Hay que hacer notar que cualquiera de las fórmulas arriba expresadas están calculadas para cloritas trioctaédricas y no son aplicables al caso de otros subgrupos, así como que su validez está necesariamente condicionada por las desviaciones que puedan existir de la fórmula ideal de la clorita, previamente presentadas en el apartado II-1, tales como presencia de huecos en la capa octaédrica o déficit de OH^- .

II-4-1-2 EL EJE b_0

El b_0 , medido a partir del espaciado 060, se ha correlacionado con el contenido en Fe de las capas octaédricas.

Von Engelhardt (1942) propone una relación gráfica, ligeramente curvada hacia las concentraciones altas de Fe. Esta curvatura se debe a la inclusión de la cronstedtita como término final de la serie. Una vez suprimido este punto la relación aparece lineal y dada por la siguiente ecuación:

$$b_o = 9,22 \text{ \AA} + 0,028 \text{ Fe}^{2+} \quad (5)$$

Shiroru (1958) obtiene la siguiente relación:

$$b_o = 9,210 \text{ \AA} + 0,039 (\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}) \quad (6)$$

Brindley (1961), corrige ligeramente la relación deducida de los datos de Shiroru:

$$b_o = 9,210 \text{ \AA} + 0,037 (\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}) \quad (7)$$

Hey (1954) separa la influencia del Fe y el Mn:

$$b_o = 9,202 \text{ \AA} + 0,028 \text{ Fe} + 0,047 \text{ Mn} \quad (8)$$

Radoslovich (1962) considera que el Al y Cr tetraédricos y Mg, Cr y Fe^{3+} no tienen efectos importantes en el parámetro b_o , ya que sólo cationes de gran tamaño como Fe^{2+} y Mn^{2+} son capaces de producir variaciones significativas en este parámetro y propone la relación:

$$b_o = 9,23 \text{ \AA} + 0,03 \text{ Fe}^{2+} (\pm 0,0285) \quad (9)$$

Kepezhincas (1965), al igual que en el caso del d_{001} propone una relación compleja del b_o con diversos parámetros químicos de la clorita. Esta relación puede resumirse, aplicando la fórmula anteriormente propuesta para el espaciado basal a:

$$F = 560,82 b_o - 5156,05 \quad (10)$$

o también:

$$F = 527,025 b_o - 39,461 d_{001} - 4283,797 \quad (11)$$

Donde F representa la ferruginosidad, es decir la relación:

$$F = \frac{2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 + 2 \text{ Cr}_2 \text{ O}_3 + \text{ Fe O} + \text{ Mn O} + \text{ NiO}}{2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 + 2 \text{ Cr}_2 \text{ O}_3 + \text{ Fe O} + \text{ Mn O} + \text{ NiO} + \text{ Mg O}} \quad (12)$$

Aplicando las fórmulas propuestas a las cuatro muestras de clorita (ya -- mencionadas como test del d_{001}) Bailey (1972) obtiene los siguientes errores medios para cada una de las fórmulas:

Von Engelhardt (1942)	-	8,4%
Shiroru (1958)	-	11,1%
Brindley (1961)	-	12,7%
Hey (1954)	-	71,2%
Radoslovich (1962)	-	34,0%
Kepezhinkas (1965) - (10)	-	19,9%
Kepezhinkas (1965) - (11)	-	9,7%

Como se observa, para algunas de las fórmulas se obtiene un margen de -- error razonable, en torno al 10%, si bien, hay que señalar, que éstos se han calculado utilizando las fórmulas para relacionar el b_0 con el contenido total en átomos pesados, es decir, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr, Ni y Mn y no -- tan sólo con el Fe^{2+} como proponen los autores. Haciendo esta salve-- dad las fórmulas (5), (6), (7) y (11) son las que dan resultados más cohe-- rentes. Cualquiera de ellas se puede utilizar, pues, para obtener una -- aproximación al contenido en átomos pesados (fundamentalmente Fe) de la -- clorita. Las mismas consideraciones expresadas con anterioridad para -- las medidas derivadas del d_{001} son válidas para este caso, de forma que la influencia de las múltiples variables químicas de la fórmula de la clori-- ta hace imposible una mayor exactitud en métodos de este tipo.

II-4-1-3 LAS RELACIONES DE INTENSIDADES DE LAS REFLEXIONES BASALES

El contenido en átomos pesados, puede asimismo conocerse mediante la -- medida precisa de relaciones de intensidades entre diversas reflexiones -- basales. Estas, vienen condicionadas por la composición de los diferen-- tes niveles que constituyen la estructura. Todos los métodos basados en el estudio de relaciones de intensidades de reflexiones basales de la clo-- rita, se basan, en el mismo esquema:

Se consideran dos tipos de cationes: ligeros, que son fundamentalmente -- Si, Al y Mg, con factores atómicos muy parecidos y por tanto contribucio-- nes semejantes al haz difractado y pesados, fundamentalmente Fe (en me--

nor medida Mn, Ni y Cr), que presentan un factor atómico considerablemente mayor, y por tanto, también mayor contribución al haz difractado. Los aniones $O^=$ y OH^- presentan, asimismo, factores atómicos muy semejantes. De esta forma, la contribución de las capas tetraédricas y de los niveles de $O^=$ y OH^- a los factores de estructura de las reflexiones basales, no depende de la composición de la clorita apreciablemente. El valor de estos factores de estructura vendrá determinado por el contenido y distribución de átomos pesados en ambas capas octaédricas.

Los dos niveles de cationes octaédricos se encuentran separados por una distancia $c/2$ a lo largo del eje c (fig. II-1). Así, para las reflexiones basales de orden par estos niveles se encuentran exactamente en fase y sus factores de estructura dependerán exclusivamente de su contenido total en átomos pesados, independientemente de la distribución de éstos. En cambio, para las reflexiones basales de orden impar la diferencia de fase es exactamente de $1/2 \lambda$ y así en el caso de distribuciones simétricas de átomos pesados entre ambas capas, las contribuciones de los mismos al haz difractado se anulan. Cuando la distribución es asimétrica se da una contribución de estas capas, equivalente a la diferencia de átomos pesados entre ambas. Por tanto, los factores de estructura de las reflexiones basales de orden impar, no dependen del contenido en átomos pesados, sino de su distribución entre la capa octaédrica y la capa interlaminaar.

Basándose en este esquema Brown (1955) y Brindley y Gillery (1956), calculan los factores de estructura teóricos para una gama de composiciones posibles de clorita. Hacen variar primero el contenido total en Fe, manteniendo una distribución simétrica de éste entre ambas capas octaédricas, lo que da lugar a factores de estructura de las reflexiones impares iguales para todo el rango de composición y factores de estructura de las reflexiones pares crecientes con el contenido en Fe. Estos últimos, son igualmente válidos para el caso de distribuciones asimétricas, pues su valor depende tan sólo del contenido total y no de la distribución. A conti-

nuación calculan los factores de estructuras de las reflexiones impares, - considerando diversos grados de asimetría en la distribución del Fe entre ambas capas octaédricas. Finalmente, tabulan cocientes entre los factores de estructura previamente calculados. Los datos obtenidos en ambos trabajos son bastante semejantes, haciendo la salvedad de que los obtenidos por Brown son el doble de los obtenidos por Brindley y Gillery, debido al uso de dos pesos fórmula por celdilla unidad ($z=2$).

Petruk (1964), presenta curvas relacionando intensidades relativas con grado de asimetría y contenido en átomos pesados. Las curvas están calculadas para diagramas de polvo, perfectamente desorientado. La relación - se establece entre I_{003}/I_{005} y el grado de asimetría (Fig. II-13) y entre $I_{002} + I_{004}/I_{003}$ y el contenido en átomos pesados (Fig. II-14). Para esta última curva el valor de I_{003} debe ser previamente corregido para el - caso de distribuciones asimétricas mediante la fórmula:

$$I_{\text{sim}} = I_{\text{obs}} \times \frac{(55, 5)^2}{\left[55, 5 - (\text{Grado de Asimetría} \times 12, 3)\right]^2} \quad (13)$$

Oinuma et al (1972), proponen diagramas triangulares con las intensidades de los tres primeros órdenes en los vértices, en relación al número de - átomos pesados en posiciones octaédricas y el grado de asimetría.

Bailey (1972) aplica estos métodos a las cuatro muestras ya mencionadas - como test de las medidas para parámetros de la celdilla y obtiene los siguientes errores medios:

Brindley y Gillery (1956)	-	48, 6%
Petruk (1964)	-	19, 3%
Oinuma et al (1972)	-	26, 9%

Como se puede observar, en general, los métodos basados en medidas de - intensidades son menos exactos que los que utilizan las medidas de parámetros. En este caso a las causas de error ya descritas para los métodos anteriores, se unen las propias de los de medidas de intensidades. En - efecto, estas últimas se encuentran fuertemente afectadas por las caracte

rísticas geométricas del aparato y la preparación de la muestra, que determinan el factor geométrico de conversión de factores de estructura en intensidades. Por otra parte, todos los factores teóricos utilizados en estos métodos están calculados sobre la estructura ideal de la clorita, sin tener en cuenta las variaciones de coordenadas debidas a las diferencias de la composición química. Estas fuentes de error pueden reducirse teniendo en cuenta los factores geométricos de cada aparato y modo de preparación de muestras y las variaciones de las coordenadas debidas a diferentes espaciados basales. Con este objeto, se aporta un nuevo método que se desarrollará en el capítulo de Metodología, con el cual se han conseguido errores medios sensiblemente inferiores.

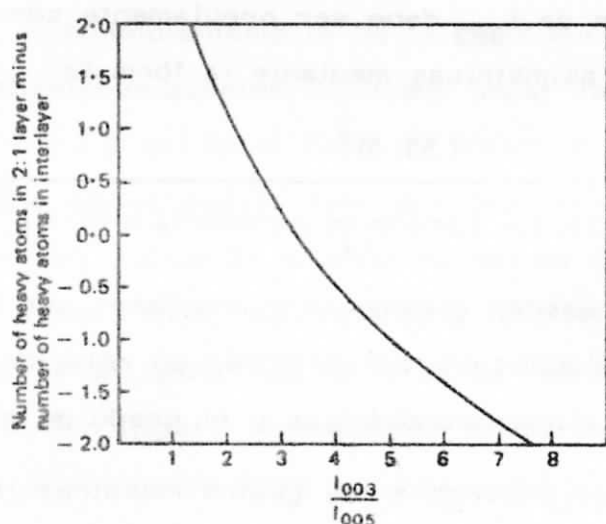


Fig. 11-13. Relación entre I_{003}/I_{005} y el grado de asimetría en la distribución de átomos pesados entre las capas octaédricas de la clorita (según Petruk, 1964).

De los métodos citados de determinación del contenido en átomos pesados - a partir de las intensidades de las reflexiones basales, el de Petruk (1964) es el que da resultados más coherentes con los valores determinados por microsonda electrónica por Bailey (1972).

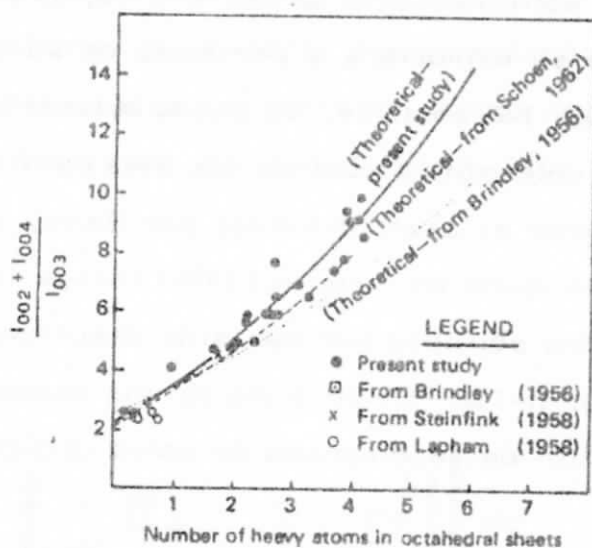


Fig. II-14. Relación entre $\frac{I_{002} + I_{004}}{I_{003}}$ y el contenido total en átomos pesados de las capas octaédricas (según Petruk (1964)).

A pesar de su menor exactitud y precisión estos métodos tienen sobre los de parámetros dos ventajas: Son los únicos capaces de dar información sobre la distribución del Fe entre ambos niveles octaédricos y se pueden aplicar sobre muestras en que la clorita no se encuentra suficientemente concentrada y no da reflexión 060 medible,

Como resumen, los métodos de difracción de RX permiten una aproximación a la composición química de la clorita. De su espaciado basal d_{001} se puede calcular el contenido en Al, bien Al^{IV} (Kepezhinkas (1965), ó bien Al total (Albee, 1962) y de su parámetro b_0 el contenido en átomos pesados, fundamentalmente Fe (Von Engelhardt 1942; Shiroru 1958). Finalmente, las relaciones entre las intensidades de las reflexiones basales permiten completar esta última medida (Petruk, 1964), distribuyendo el Fe entre las dos capas octaédricas y haciendo posible su medida para muestras con poca concentración en clorita,

II-4-1-4 EL POLITIPO DE LA CLORITA

La determinación del politipo exacto de una clorita, precisa de una determinación cuidadosa de su estructura y por tanto de su estudio mediante métodos de cristal único. No obstante, se puede obtener una aproximación bastante buena si se determina a cual de los seis politipos posibles para apilamientos parcialmente al azar, definidos por Bailey y Brown (1962) pertenece la clorita en cuestión. Hayes (1970) recoge las reflexiones generales para los cuatro politipos que han sido descritos en la naturaleza hasta el momento (Fig. II-15). Si se trata de una muestra, suficientemente pura es fácil a partir de su diagrama de polvo deducir a qué politipo pertenece.

II-4-2 METODOS OPTICOS

Los métodos ópticos, por las propias características de la clorita, no han resultado tradicionalmente de gran utilidad. No obstante, se han realizado diversos estudios con intención de establecer relaciones entre propiedades ópticas y composición química. Albee (1962) hace una recopilación de todos los estudios realizados en este sentido, aportando a su vez nuevos datos:

En las cloritas el plano de los ejes ópticos es 010, o cercano a éste para el caso de las triclinicas. La bisectriz aguda es perpendicular a (001) y el eje β coincide o es muy cercano al b_0 . El signo de elongación siempre es contrario al signo óptico. En cuanto a la orientación de los ejes ópticos α y γ dentro del plano 010, varía con la composición química de la clorita, de forma que para bajas relaciones F/FM γ se encuentra en la bisectriz aguda y α en la obtusa, mientras que para altas relaciones F/FM α se encuentra en la aguda y γ en la obtusa. Es decir el signo óptico cambia de + a - al superar F/FM el valor del 52% (Fig. II-16). Para esta composición, pues, los tres índices se hacen iguales y la clorita es isótropa. No obstante esta composición no es la misma para todas las longitudes de onda del espectro visible, lo que da lugar a la existencia de colores de interferencia fuertemente anómalos a un lado y otro de F/FM = 52%. -

Estos colores anómalos son: Marrón en la zona de $F/FM < 52\%$ y azul o violeta para $F/FM > 52\%$. Conforme nos separamos del 52% por una y otra zona la birrefringencia aumenta desapareciendo los colores anómalos progresivamente para pasar a un gris de primer orden, hasta alcanzar un valor de 0,015 en los casos extremos $F/FM = 0$ ó 100 .

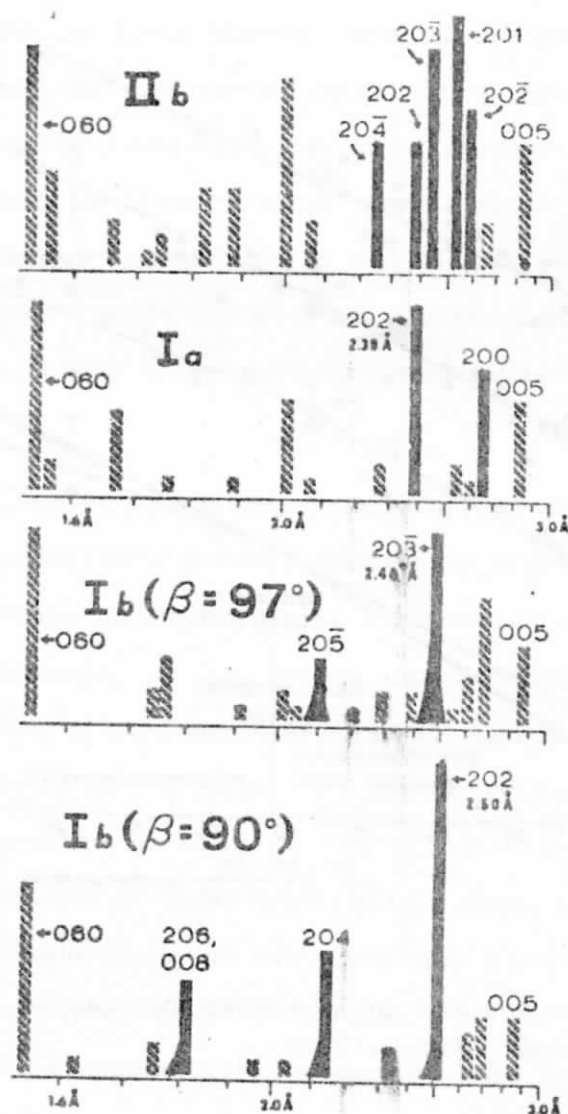


Fig. II-15. Reflexiones hkl Índice para la determinación del politipo de una clorita (Según Hayes, 1970).

Junto a esta variación en la birrefringencia los índices de refracción aumentan conforme lo hace F/FM . Para Albee, el cambio de signo se produce para un índice $\beta = 1,630 \pm 0,003$. Llega a esta conclusión, teniendo en cuenta sus propias medidas ($\beta = 1,628$); las de Orzel (1927), ($\beta = 1,631$); de Wiseman (1934), ($\beta = 1,632$); de Miyashiro (1958), ($\beta = 1,630$) y de Hutton (1940), ($\beta = 1,631$).

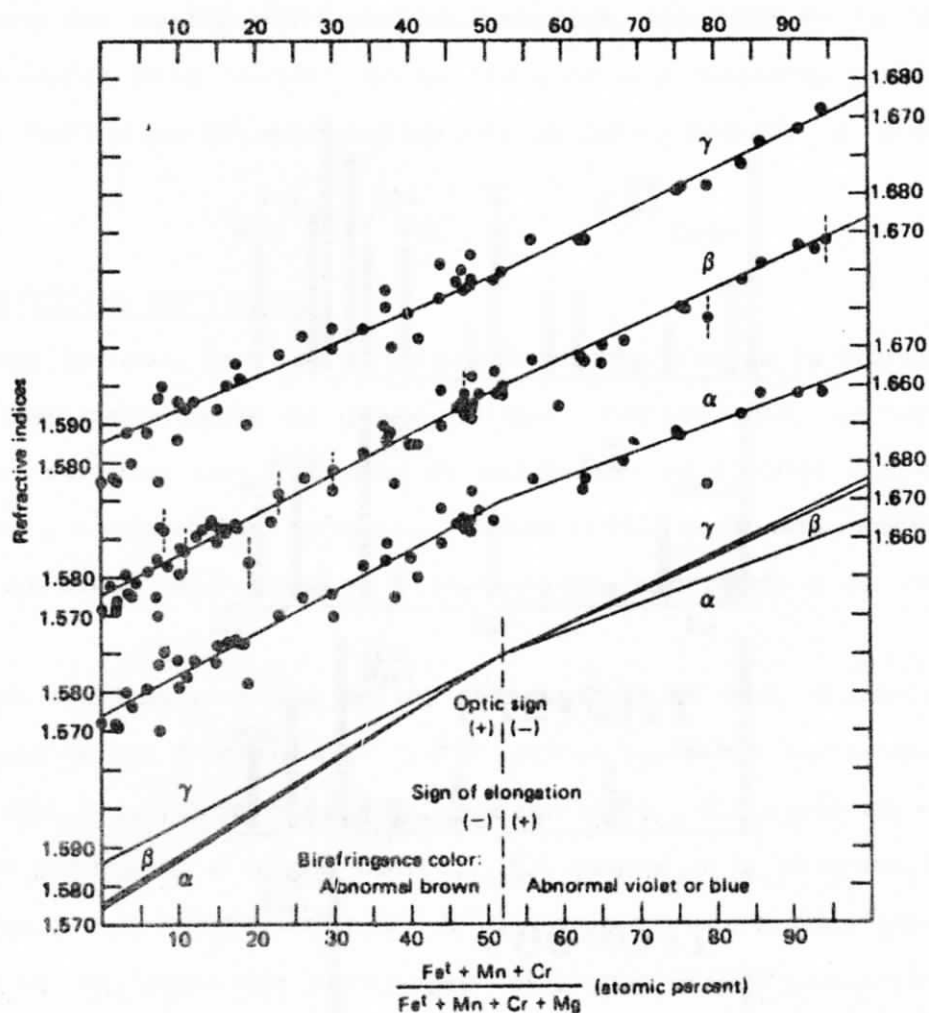


Fig. II-16. Relación entre las propiedades ópticas de las cloritas y su composición química (según Albee, 1962).

II-4-3 OTROS METODOS

No cabe duda de que junto a la difracción de Rayos X el análisis químico es el método de más interés para el estudio de las cloritas. No obstante,

realizar un buen análisis químico de una clorita no siempre es posible. En primer lugar, hay que tener en cuenta que habrá que realizar una separación hasta un grado de pureza casi absoluto y esto no siempre se consigue, sobre todo si la muestra contiene otros minerales ferromagnesianos - de propiedades físicas parecidas a las cloritas, tales como anfíboles o micas trioctaédricas. Esta separación se complica aún más conforme el tamaño de grano disminuye, llegándose a hacer, incluso, completamente imposible. Este es el caso por ejemplo de los esquistos metamórficos de grano fino, donde, además, la clorita aparece siempre formando un fino intercrecimiento con la micá y para obtener granos monomineralicos habría que moler hasta un tamaño tal que sería imposible la aplicación de ninguno de los métodos de separación usuales. Por otra parte, aunque un diagrama de difracción nos indique la presencia de clorita como único mineral en la muestra siempre habrá que contar con la posibilidad de existencia de especies amorfas, tales como geles de sílice o aluminio, que con frecuencia acompañan a la clorita, y puede traer consigo importantes errores en cualquier análisis químico.

Por todo lo cual, salvo casos excepcionales, es preciso recurrir al empleo de la microsonda electrónica como método de análisis químico. Este método tiene la desventaja de brindar una información menos completa que los análisis por vía húmeda, ya que no es capaz de dar datos sobre el estado de oxidación del Fe, o el contenido en H_2O estructural de la clorita. Por otra parte, sus datos se refieren a un grano en particular, y no a la media de la muestra, como en el caso de los análisis tradicionales. Este último punto se puede considerar tanto una ventaja como una desventaja, ya que, si bien el dato puede tener un carácter muy parcial, en casos de existencia de importantes variaciones de composición de unos granos a otros, esta información parcial puede ser incluso de más interés que la general, que en realidad, sería una media entre fases con muy diferente significado genético.

Otra propiedad de la clorita relacionada con su composición química es la

densidad. Hey (1954) obtiene la siguiente ecuación de regresión:

$$D = 2,694 - 0,0305 (\text{Si} - 4) + 0,068 \text{Fe}^{2+} + 0,005 \text{Fe}^{3+} + 0,055 \text{Mn} \quad (14)$$

Parece claro, pues, que el contenido en Fe es la variable química que más fuertemente afecta a la densidad de la clorita. Así, Kepezhinkas (1965), propone su uso, junto con el índice de refracción β para calcular la ferruginosidad.

$$F = 592,346 \beta + 50,761 D - 1065,282 \quad (15)$$

En el ATD y análisis termogravimétrico la clorita se caracteriza por dos deshidrataciones, seguida la última por un proceso de recristalización. La primera deshidratación corresponde a la capa interlaminar. Aparece a 600°C aproximadamente, si bien esta temperatura tiende a ser más pequeña conforme la clorita es más rica en Fe. Va acompañada de un cambio importante en las intensidades de las reflexiones basales, de forma que la 001 se incrementa notablemente, mientras 002, 003 y 004 disminuyen de forma espectacular. La segunda deshidratación corresponde a la capa octaédrica de la unidad 2:1. Se produce a aproximadamente 800°C, si bien al igual que la anterior tiende a aparecer a temperaturas más bajas conforme es mayor el contenido en Fe de la clorita. Esta segunda deshidratación va seguida de un proceso de recristalización que transforma la clorita en olivino. La variación de las intensidades basales con el tratamiento térmico se ha utilizado para la identificación de la clorita en mezclas con otros minerales que dan espaciados a 14 ó 7 Å.

La técnica de espectroscopia de infrarrojos también se ha usado en el estudio de cloritas. Así Tuddenham y Lyon (1959) estudian el grado de sustitución Si por Al y el Fe total mediante las bandas de absorción en la región de 9,0 a 10,5 μ . El número y la forma de las bandas en esta región está relacionado con la primera de las variables y la posición de la banda de máxima absorción con la segunda.

Hayashi y Oinuma (1965, 1967) proponen una relación entre el número de ondas de la banda de absorción entre 540 y 560 cm^{-1} y la composición octaé

dríca. Este número aumenta con el contenido en Al y disminuye conforme Fe y Mg aumentan. Asimismo, hacen notar un descenso en la frecuencia de vibración de las bandas de absorción en las regiones 3400-3436 y 3560- - 3586 cm^{-1} con el incremento del contenido en Fe.

La disolución de clorita por ácidos, bien Cl H diluido en caliente ($\approx 80^\circ\text{C}$) o bien SO_4H_2 al 20% se ha usado para reconocer caolín en presencia de ésta. Este último mineral no es afectado por estos tratamientos.

Brindley y Yowell (1951) proponen una disolución diferencial de las capas octaédricas y tetraédricas por Cl H caliente para estudiar la relación de Al^{VI} a Al^{IV} . Según estos autores los iones octaédricos son removidos más rápidamente que los tetraédricos. No obstante para Ross (1967-1968- -1969) no existe esta disolución diferencial y cuestiona la validez del método.

II-5 RELACIONES GENÉTICAS

II-5-1 CAMPO DE ESTABILIDAD DE LA CLORITA

Se han llevado a cabo numerosos estudios experimentales sobre el sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$, con el fin de determinar las condiciones de estabilidad de la clorita y sus relaciones con otros minerales o asociaciones de composición química semejante.

Yoder (1952) inicia este estudio determinando el límite superior de estabilidad del clinocloro a presiones de 1 y 2 Kbares. En un sistema de composición $5 \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3 \text{SiO}_2 - 4 \text{H}_2\text{O}$ encuentra a bajas temperaturas -- una fase con espaciado basal a 7Å que denomina serpentina alumínica. Esta fase, por encima de 520°C , se transforma progresivamente en clinocloro. La descomposición de este último se produce mediante la reacción:



a temperaturas de 680° (para 1 Kb. de presión) y 720°C (para 2 Kbares).

Roy y Roy (1955) obtienen resultados semejantes, si bien la síntesis del clinocloro se produce desde 450°C . Por debajo de esta temperatura encuen--

tran también la fase con espaciado a 7 \AA .

Nelson y Roy (1954, 1958) estudian toda la serie de solución sólida desde $\text{Mg}_6 \text{Si}_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_8$ hasta $\text{Mg}_4 \text{Si}_2 \text{Al}_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_8$ y proponen dos posibles diagramas de fases de equilibrio (Fig. II-17).

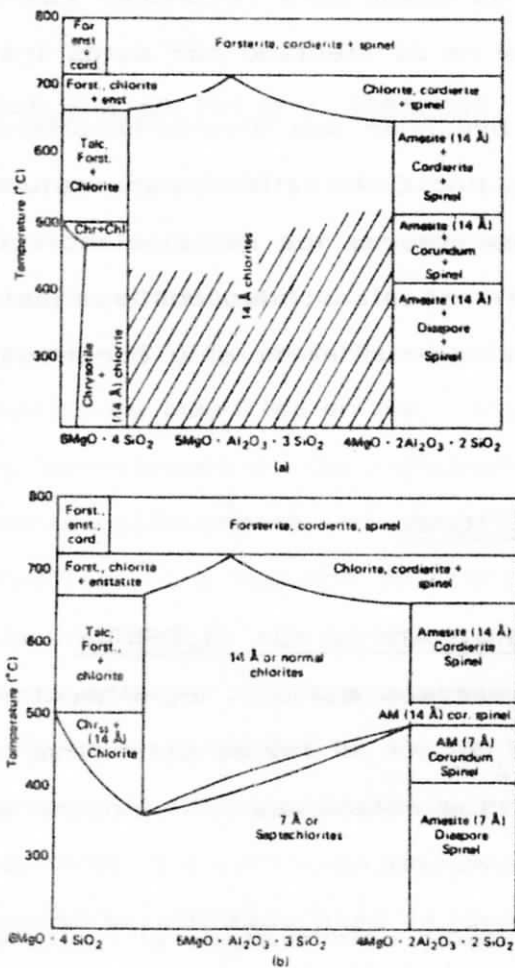


Fig. II-17. Dos posibilidades de diagramas de fase de equilibrio para cloritas sintéticas. a) Con la fase a 7 \AA como metaestable. b) Con una fase a 7 \AA (serpentina aluminica) estable.

La disyuntiva se produce debido a la imposibilidad de determinar si la fase a 7 \AA (serpentina aluminica de Yoder) es realmente estable o se trata tan sólo de una fase metaestable que con el tiempo se transformaría en clorita a 14 \AA . En efecto ni en este trabajo ni en ningún otro se ha logrado la inversión del paso de la estructura a 7 \AA a la de 14 \AA . Por otra par

te la rareza de la mencionada serpentina alumínica en la naturaleza abunda en la idea de que se trate de una fase metaestable. Según los diagramas propuestos por Nelson y Roy, la composición de clorita magnésica estable a más altas temperaturas ($\approx 710^{\circ}\text{C}$) es cercana a la fórmula ideal del clinocloro (según la terminología de Hey, 1954).

Para Gillery (1959), la temperatura determina el tipo de mineral que se forma (clorita o serpentina) y la composición química el politipo de la fase a 7 \AA .

Segnit (1963), extiende el estudio del campo de estabilidad del clinocloro hasta presiones de 20 Kbares. Para este autor, la descomposición de la clorita magnésica, se produce a altas presiones mediante la reacción:



a una temperatura de 800°C (Para 10 Kbares) y 830°C (Para 15 Kbares).

No obstante, Segnit no logró la inversión de la reacción, por lo que los datos no se pueden considerar concluyentes.

Fawcett y Yoder (1966), que también estudian la estabilidad de las cloritas magnesianas a altas presiones, no están de acuerdo con la reacción propuesta por Segnit y encuentran por encima de 3,25 Kbares la reacción de descomposición:

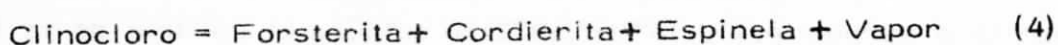


y el talco sería tan sólo un producto intermedio metaestable.

Esta reacción se produce a 768°C (Para 3,5 Kbares), 787°C (Para 5 Kbares) y 830°C (Para 10 Kbares).

Asimismo, estos autores consideran, a la luz de sus experiencias, que la composición para la que la clorita magnésica es estable a más alta temperatura varía con la presión, de forma que conforme ésta aumenta dicha composición se desplaza hacia cloritas más alumínicas, siendo para 5 y 10 Kbares intermedia entre las fórmulas ideales de clinocloro y corundofilita (según terminología de Hey, 1954).

En un trabajo más reciente Chernosky (1974), determina una curva de estabilidad superior del clinocloro a bajas presiones que aporta datos más exactos que los de Yoder (1952). La curva está determinada mediante reacciones en ambos sentidos, a diferencia de la de Yoder, que sólo en un caso consigue la reversibilidad de la reacción. Los productos de la descomposición del clinocloro son los mismos que para Yoder:



y las temperaturas a las que se produce la reacción: 613°C (500 bares); 651°C (1000 bares); 696°C (2000 bares); 732°C (3000 bares).

Este autor también encuentra la fase de serpentina alúmnica sin llegar a determinar su carácter estable o metaestable.

La influencia del Fe en la estabilidad de la clorita, ha sido estudiada por Turnock (1960) y Fawcett y Yoder (1966). En ambos casos coinciden en que la presencia de este elemento en el sistema, produce el efecto de reducir el límite superior de estabilidad del mineral. Para Turnock esta reducción es de 130°C, para una sustitución completa de Mg por Fe. La oxidación a Fe³⁺ descendería este límite 25°C más.

II-5-2 ESTABILIDAD DE LA CLORITA EN SISTEMAS NATURALES. INFLUENCIA DE LA ASOCIACION MINERAL.

Todos los datos expuestos en el apartado anterior, contrastan con las condiciones naturales de estabilidad de la clorita. En efecto, este mineral se ha considerado tradicionalmente como índice de la denominada facies de esquistos verdes, dentro del grado bajo de metamorfismo. Aún considerando las reducciones de este campo de estabilidad impuestas por las amplias variaciones de la composición química, sobre todo la debida a la presencia de Fe en el sistema, este campo se extiende ampliamente dentro del grado medio de metamorfismo. En realidad no existe tal contradicción si se tiene en cuenta que, de hecho, para composiciones adecuadas del sistema, la clorita puede ser un mineral propio de la paragénesis en condiciones de medio y alto grado de metamorfismo y así se encuentra descrita en múlti-

ples casos. Winkler (1974) se refiere concretamente a su presencia como mineral característico en rocas ultramáficas que han sufrido un alto grado de metamorfismo: "En las serpentinitas, el Al_2O_3 se traduce, corrientemente, en la aparición de una clorita rica en Mg, que es estable en condiciones metamórficas de grado medio e incluso alto. A alta temperatura, esta clorita-magnésica forma típicamente asociación con la enstatita y la forsterita (y la magnetita) (Trommsdorff y Evans, 1969). Por tanto, y en contra de algunas opiniones, la clorita no es un mineral restringido al metamorfismo de bajo y muy bajo grado. Esto es debido a que la estabilidad de un mineral depende de aquellos con los que va asociado. Así, la clorita en presencia de moscovita reacciona al comienzo del grado medio, lo que corrientemente conduce a su desaparición. Por el contrario, y como miembro de otras asociaciones, la clorita puede persistir hasta temperaturas mucho más altas". Precisamente la asociación descrita por Winkler con enstatita y forsterita coincide con las paragénesis de alta temperatura descritas anteriormente para el sistema $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - H_2O$.

Por tanto las restricciones del campo de estabilidad de la clorita en metapelitas y otras rocas con Q y fengita se debe a su reacción con estos minerales y no a la propia inestabilidad de la clorita.

Así Winkler (1974), define como reacción diagnóstica del paso del grado-bajo de metamorfismo al medio, la que produce la desaparición de la clorita en metapelitas, por reacción con Q y moscovita:



o bien:



para cloritas con relación $F/FM > 0,75$

Para la reacción (5) Hirschberg y Winkler (1968) obtienen los siguientes datos de equilibrio:

505 ± 10°C	a	500 bares	(Presión de H ₂ O)
515 ± 10°C	a	1000 bares	
525 ± 10°C	a	2000 bares	
555 ± 10°C	a	4000 bares	

Para la (6) Hoschek (1969), determina los siguientes:

540 ± 15°C	a	4000 bares	(Presión de H ₂ O)
565 ± 15°C	a	7000 bares	

Estas dos reacciones marcan el límite superior de estabilidad de la clorita en rocas metapelíticas y justifican su carácter de mineral índice del grado-bajo de metamorfismo.

No obstante, si la metapelita tiene una relación Mg/Mg+Fe próxima o mayor de 0,5 la clorita no desaparece, ya que, según Guidotti (1974) y Froese y Gasparri (1975), en rocas de estas características puede ser estable una clorita rica en Mg junto con estaurrolita+moscovita+cuarzo+biotita, dentro del grado medio hasta 50 o 60° por encima del límite superior del grado-bajo. Esta clorita desaparece mediante la reacción clorita rica en Mg+Estaurrolita+Moscovita+Cuarzo = Biotita+Si₅Al₂O₅+H₂O. (7)

Sobre la que no se dispone aún de datos termodinámicos fidedignos.

En cuanto al límite inferior de estabilidad, parece demostrado que ésta se puede formar perfectamente en ambientes supergénicos, bien como mineral de neoformación o por transformación de minerales ferromagnesianos. Es una fase frecuente en los suelos y sedimentos sin compactar. Asimismo, durante la diagénesis se conoce su formación en arcillas, argilitas y lodolitas. En este sentido, Frey (1969, 1970), dedujo la siguiente reacción de formación de clorita rica en Al: Interstratificado irregular con capas de Illita-Montmorillonita = Clorita rica en Al+illita+Cuarzo+H₂O. (8)

Por tanto, la clorita es un mineral que puede ser estable tanto en condi--

ciones sedimentarias como metamórficas, incluyendo éstas hasta el alto grado de metamorfismo.

II-5-3. RELACION DE LA COMPOSICION QUIMICA DE LA CLORITA CON SUS CONDICIONES DE FORMACION.

En el desarrollo de los dos apartados anteriores, ya se han mencionado algunas referencias que relacionan el campo de estabilidad de la clorita, o de asociaciones de ésta con otras fases minerales, con una composición química particular de la misma. Esquemáticamente recogidas son las siguientes:

Nelson y Roy (1958) -La composición de la clorita magnésica estable a más altas temperaturas es cercana a la fórmula ideal del clinocloro.

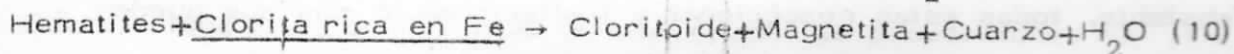
Fawcett y Yoder (1966). -La composición para la que la clorita magnésica es estable a más alta temperatura varía con la presión, de forma que conforme ésta aumenta, dicha composición se desplaza hacia cloritas más aluminicas.

Estos mismos autores y Turnock (1960) -La presencia de Fe reduce el límite superior de temperatura de estabilidad de la clorita. La oxidación a Fe³⁺ reduce aún más este límite.

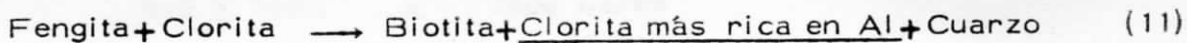
Guidotti (1974) y Froese y Gasparri (1975) -En metapelitas con una relación Mg/Mg+Fe próxima o mayor de 0,5 puede ser estable una clorita rica en Mg, junto con estauroilita+moscovita+cuarzo+biotita, dentro del grado medio a aproximadamente 50-60° por encima del límite del comienzo de dicho grado.

Además, las siguientes reacciones, tomadas de Winkler (1974), pueden representar cambios en la composición de la clorita o desaparición selectiva de determinadas composiciones de ésta, con el incremento del grado metamórfico:

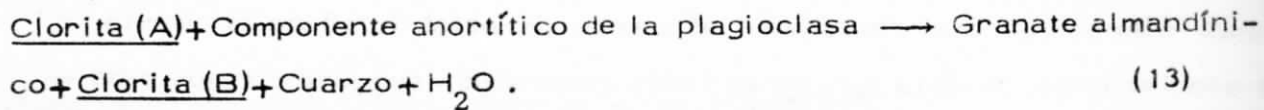
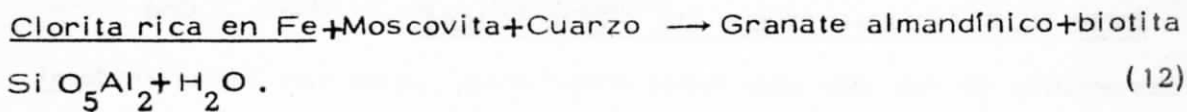
- Formación de cloritoide en metamorfismo de grado bajo:



-Formación de biotita:

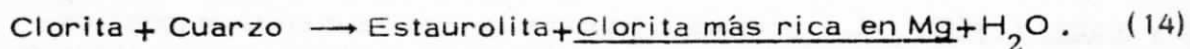


- Formación de granate almandínico:



La clorita (A) tiene una relación Fe/Mg relativamente mayor que la (B). Asimismo, la (B) se supone algo más rica en Al que la (A).

Aparición precoz de la estaurolita a temperatura ligeramente inferior a la de la reacción (6).



De todo lo expuesto parece clara una tendencia a la formación o persistencia de cloritas más ricas en Mg y más pobres en Fe con el incremento de la temperatura. Según todos los indicios, las reacciones expuestas más arriba y los trabajos de Turnock (1960) y Fawcett y Yoder (1966), el límite superior de estabilidad térmica de la clorita sería menor conforme mayor fuera su contenido en Fe.

Aparentemente, la influencia de la presión no está tan clara, sobre todo, por contar con muchos menos datos al respecto.

No obstante, cabe pensar que un incremento de presión tendería a favorecer la formación de cloritas con dimensiones de celdilla más pequeñas. De acuerdo con lo expuesto en el apartado II-4-1 éstas serían las más ricas en Al (espaciado basal menor) y las más pobres en Fe (b_0 menor). Este planteamiento, puramente teórico, parece confirmado por las experiencias de Fawcett y Yoder (1966), previamente mencionadas, que observan un desplazamiento de la composición estable de la clorita hacia términos más alu-
mínicos con el incremento de la presión.

No obstante, todas estas reacciones y limitaciones lo más que pueden determinar es tendencias generales de composición de la clorita, ya que

su fórmula exacta vendrá siempre influenciada de forma prioritaria por la composición global del sistema en que ésta se forma, y sobre todo cuando sea el principal mineral ferromagnesiano de la paragénesis. Es decir, estas tendencias composicionales sólo podrán ser válidas de forma estadística y así, en general, las cloritas formadas a más altas temperaturas tendrán un contenido medio en Mg mayor que las de más bajas temperaturas, pero no necesariamente se ha de cumplir esta relación para dos muestras concretas, ya que las composiciones de estas vendrán en primer lugar determinadas por la composición del sistema.

Este carácter estadístico, ha hecho difícil hasta el momento, comprobar en sistemas naturales las relaciones propuestas más arriba, deducidas de planteamientos teóricos o síntesis artificiales, y es un paso que aún está por dar, siendo este uno de los objetivos que nos proponemos cubrir en la presente memoria.

Los escasos trabajos realizados hasta la fecha, buscando una relación entre la composición química de la clorita y sus condiciones de formación, coinciden en atribuir a la composición global de la roca el máximo papel determinante de la composición química de la clorita.

Cabe recordar el trabajo de Albee (1962), ya mencionado al tratar de la composición química, en el que se establece una estrecha relación entre los principales parámetros químicos de la clorita y su ambiente de formación (Ver figura II-7 en el apartado II-1). Claramente las cloritas con mayores contenidos en Fe o Al, coinciden respectivamente con los ambientes en que cada uno de estos elementos se encuentra en mayor proporción.

Kawachi (1975), estudia 10 muestras de cloritas correspondientes a meta-samitas y metapelitas y 14 de rocas máficas del distrito de Wakatipu (Nueva Zelanda) en un área de metamorfismo regional que incluye el grado muy bajo y la parte inferior del grado bajo.

Correlaciona el valor F/FM de la clorita con las proporciones $Fe^{2+}/Fe^{2+} + Mg$ y $Fe \text{ total}/Fe \text{ total} + Mg$ de la roca y encuentra mejor correlación -

30

con la primera que con la ~~segunda~~. Las cloritas correspondientes a rocas máfi-
cas, son más pobres en Fe que las de rocas detríticas, tal y como cabe -
esperar de la composición química media de ambos tipos de rocas. Kawa-
chi no encuentra relación entre el valor F/FM de la clorita y el grado de
metamorfismo, si bien el reducido número de muestras y las grandes dife-
rencias de composición global existentes, hacen difícil observar esta posi-
ble relación.

Los contenidos en Al de las cloritas de las rocas máficas, obtenidas tanto
a partir del análisis químico por microsonda electrónica como a partir del
espaciado basal, se incrementan conforme aumenta el grado de metamorfi-
smo, si bien las diferencias son muy pequeñas. Las cloritas de rocas de-
tríticas presentan, asimismo, un contenido en Al mayor que las de rocas -
máficas, aunque la relación entre el Al de la roca y el de la clorita, no
es tan clara como para el Fe y Mg.

En resumen, para Kawachi la composición global de la roca es el factor
más importante que controla la composición de la clorita. No obstante, -
no considera necesariamente falsa la hipótesis de que el grado metamórfico
constituya un segundo factor determinante de ésta.